COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

165460-64

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT CINQUANTE-HUITIÈME.

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1964.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1964

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS

CORRESPONDANCE.

Le Président du Comité d'organisation du 11e **Pacific Science Congress** annonce que celui-ci aura lieu à Tokyo du 22 août au 10 septembre 1966. Il invite l'Académie à s'y faire représenter.

L'Académie est informée du **Symposium of Physical Chemistry of Processes on Soil Surfaces** organisé par le Consejo Superior de Investigaciones cientificas, Patronato Alfonso el Sabio, qui aura lieu à Madrid du 21 au 24 octobre 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Champetier** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé *Les dérivés organo-métalliques*. Paris, 24-28 septembre 1962 (Colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique) dont il a prononcé le discours d'ouverture.

M. **Pierre Pruvost** présente à l'Académie le *Statut du Comité international pour les bauxites, les oxydes et les hydroxydes de l'aluminium*, de l'Académie yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts à Zagreb.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le développement par la science et la technique. Rapport sur la Conférence des Nations Unies sur l'application de la science et de la technique dans l'intérêt des régions peu développées.* Volume I : *Un monde de promesses.* Volume II : *Les ressources naturelles.*

2° Laboratoire de Chimie S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux : *Étude de quelques amides par chromatographie en phase gazeuse*, et *Étude par chromatographie en phase gazeuse de quelques réactions d'amides dérivant de la pipéridine*, par JEAN-LOUIS PARROT et MARCEL PATY.

3° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. : *Claude Bernard*, par LEV NAOUMOVITCH KARLIK.

4° Akademie-Verlag. Berlin : *Katalog* 1947-1961.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **ADOLPHE PACAULT** est élu Correspondant pour la Section de Chimie en remplacement de M. *Jean-Lucien Andrieux*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. le **MAIRE DE SCEAUX** invite l'Académie à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu à Sceaux le 16 mai à l'occasion de l'inauguration d'une plaque commémorative sur la maison dans laquelle a vécu et est mort **AUGUSTIN CAUCHY**.

Sont désignés : les membres des Sections de Géométrie et de Mécanique, particulièrement M. **JEAN LERAY**, qui habite Sceaux.

A 16 h 10 m, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du **CENTRE NATIONAL FRANÇAIS D'ÉTUDES SPATIALES**, la délégation française à la 5e Assemblée générale du *Committee on Space Research* (C.O.S.P.A.R.) qui se tiendra à Florence, du 8 au 20 mai 1964 est ainsi constituée :

MM. **PIERRE TARDI**, **JEAN COULOMB**, membres de l'Académie, **DANIEL BARBIER**, **JACQUES-ÉMILE BLAMONT**, **AUDOUIN DOLLFUS**, **FRANÇOIS DU CASTEL**, **CHRISTIAN FAYARD**, **JEAN KOVALEVSKY**, **RAYMOND MICHARD**, **PIERRE MOREL**, **PAUL MULLER**, **JEAN RÖSCH**, **ÉTIENNE VASSY**, **JEAN-PAUL VOGE**.

Sur la proposition du Comité restreint formé par l'Académie le 27 avril 1964, le **COMITÉ FRANÇAIS D'ÉTUDE D'UN PROGRAMME BIOLOGIQUE INTERNATIONAL** est ainsi constitué :

Président : M. **PIERRE GRASSÉ**, membre de l'Académie.

Biochimie : MM. **JEAN ROCHE**, membre de l'Académie, **PIERRE DESNUELLE**, **MAURICE-MARIE JANOT**.

Biologie humaine : M. **RAYMOND TURPIN**, membre de l'Académie.

Botanique : MM. Roger Heim, membre de l'Académie, Louis Emberger, Henri Gaussen, correspondants, André Aubréville, André Cauderon, Paul Champagnat, Eckart, Paul Jaeger, Georges Lemée, Jacques Miège, Alexis Moyse, Raymond Schnell, Roger Ulrich.

Biologie animale : MM. Théodore Monod, membre de l'Académie, Alfred Balachovsky, François Bourlière, Rémy Chauvin, Claude Delamarre-Deboutteville, Jean Dorst, Pierre Grison, Maxime Lamotte, Philippe Lhéritier, Charles Thibault, Émile Terroine.

Océanographie : MM. Pierre Drach, Jean-Marie Pérès, Georges Teissier.

Pédologie-Microbiologie : MM. Philippe Duchaufour, Jacques Pochon.

Bioclimatologie : M. Henri Geslin.

Hydrobiologie : MM. Maurice Fontaine, membre de l'Académie, Eugène Angelier, Richard Vibert au titre de l'Institut national des Recherches agronomiques.

Conserves : M. Henri Cheftel.

Comités nationaux :

Sciences biologiques :

Président :

Secrétaire général : M. Paul Vayssière.

Biochimie :

Président : M. René Fabre, membre de l'Académie.

Secrétaire général : M. Jean-Émile Courtois.

Géographie :

Président : M. Georges Chabot.

Secrétaire : M. Aimé Perpillou.

Sciences physiologiques :

Président : M. Robert Courrier, membre de l'Académie.

Secrétaire : M. Alfred Fessard, membre de l'Académie.

Sur la proposition de MM. Georges Poivilliers et Pierre Pruvost, l'Académie en sa séance du 27 avril 1964, a adopté le vœu suivant concernant l'établissement de la carte de base de la France :

L'Académie des Sciences qui s'est toujours intéressée à cette grande œuvre nationale qu'est l'établissement de la carte de base de la France comme en fait foi le vœu qu'elle a déjà formulé en 1947 considérant

1° que cette carte est un document fondamental pour de nombreuses activités scientifiques et techniques;

2° que la facture d'édition à l'échelle du 1/20 000 de la carte en couleurs actuellement en cours d'établissement (et presque au 2/3 terminée) donne entière satis-

faction aux usagers et fait honneur à la science cartographique française par sa haute précision et sa parfaite expressivité, inégalées dans aucun pays;

3° que sa réduction photographique à l'échelle du 1/25 000 présente de nombreux inconvénients d'utilisation qui ne sont compensés ni par une diminution du prix de revient, ni par une diminution de la durée d'exécution;

ÉMET LE VŒU :

que l'Institut géographique national abandonne cette réduction photographique pour la publication des coupures destinées à un usage civil et qu'il reprenne pour cet usage l'édition polychrome initiale à l'échelle du 1/20 000;

qu'en ce qui concerne les cartes à usage militaire il continue à respecter les engagements internationaux pris par le Gouvernement étant donné que si il a à assurer des impressions dépassant ses possibilités il peut toujours recourir à l'industrie privée comme il l'a déjà fait dans le passé;

et que des moyens soient prévus dans le cinquième Plan pour lui permettre d'accélérer l'exécution de son programme de couverture de notre pays, en conservant la même précision et la même facture homogène pour tout l'ensemble du territoire.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur les séries de Golod-Chafarévitch des pro-p-groupes de type fini.* Note (*) de M. **Michel Lazard**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note, je résume quelques résultats de MM. Golod et Chafarévitch (§ 1). Puis, après avoir donné les définitions nécessaires et indiqué quelques propriétés élémentaires (§ 2), j'énonce un théorème (§ 3) dont la démonstration doit figurer en Appendice dans (1).

1. D'après un théorème récent de Golod et Chafarévitch (2), un p-groupe fini ne peut être engendré par d éléments que si ces derniers sont liés par des relations dont le nombre excède strictement $(d-1)^2/4$. Comme l'avait montré Chafarévitch (3), ce résultat entraîne l'existence d'une tour infinie de corps de classes.

La méthode de Golod et Chafarévitch est la suivante. Ils attachent à chaque pro-p-groupe (4) de type fini G une série de puissances $\sum a_n T^n$ dont les coefficients a_n sont des entiers positifs, fonctions de G. Nous rappellerons plus loin la définition de cette série; pour ne pas la nommer une fois encore série de Poincaré, nous l'appellerons *série de Golod-Chafarévitch* du groupe G, et nous la noterons

$$(1) \qquad \text{gocha}(G;T) = \sum_{n \geq 0}^{\infty} a_n(G)\, T^n.$$

Pour que le groupe G soit fini, il faut et il suffit que gocha (G; T) se réduise à un polynome en T. Or, sous l'hypothèse que G admet d générateurs $(d > 0)$ liés seulement par r relations, où

$$(2) \qquad r \leq \frac{(d-1)^2}{4},$$

Golod et Chafarévitch montrent que

$$(3) \qquad \text{gocha}(G;T) \geq (1-T)(1-(d+1)T+(d+r)T^2)^{-1},$$

la relation « $f \geq g$ » signifiant que la série de puissances $f - g$ a tous ses coefficients positifs. Il s'ensuit, pour $d \geq 2$, la relation

$$(4) \qquad \varliminf_{n \to \infty} n^{-1} \log a_n(G) > 0.$$

Jean-Pierre Serre a montré qu'un groupe vérifiant (4) ne peut pas être analytique, en prouvant (5) qu'un pro-p-groupe analytique G de dimension r vérifie la relation

$$(5) \qquad a_n(G) = O(n^{r-1}).$$

L'exemple suivant prouve que la relation (4) ne caractérise pas les groupes non-analytiques. Soient A l'anneau des séries formelles $\mathbf{F}_p[[x]]$ sur le corps premier $\mathbf{F}_p$ et $G_0 = \mathbf{Z}_p \times A$ le produit semi-direct des groupes additifs de $\mathbf{Z}_p$ (anneau des entiers p-adiques) et A; le groupe $\mathbf{Z}_p$ opère sur A de telle sorte que son générateur canonique multiplie par $(1 + x)$ les éléments de A. On obtient alors

$$\text{gocha}(G_0; T) \doteq (1 - T)^{-1} F(T) F(T^p)^{-1}, \tag{6}$$

où F désigne la fonction génératrice des partitions, i. e.

$$F(T) = \prod_{n=1}^{\infty} (1 - T^n)^{-1}. \tag{7}$$

Cela entraîne [*cf.* ([6]), p. 113 et 116]

$$\lim_{n \to \infty} n^{-\frac{1}{2}} \log a_n(G_0) = \pi (2(p-1)/3p)^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

2. Si G est un p-groupe *fini*, le radical de l'algèbre $\mathbf{F}_p[G]$ est son idéal d'augmentation, noyau de l'homomorphisme naturel sur $\mathbf{F}_p$ [*cf.*, par exemple, ([7]), p. 147]. Nous noterons Alp G *l'algèbre complétée sur* $\mathbf{F}_p$ d'un pro-p-groupe de type fini G, i. e. la limite projective

$$\text{Alp}\, G = \varprojlim \mathbf{F}_p[G/U], \tag{9}$$

où U parcourt l'ensemble des sous-groupes ouverts distingués de G. L'algèbre Alp G est un anneau local compact. Pour tout $n \in \mathbf{N}$, nous noterons

$$\text{Alp}_n G \tag{10}$$

la $n^{\text{ième}}$ puissance du radical de Alp G. Les $\mathbf{F}_p$-espaces vectoriels $\text{Alp}_n G$ sont alors de codimension finie dans Alp G, et nous définissons gocha(G; T) par (1), où

$$a_n(G) = \dim \text{Alp}_n G/\text{Alp}_{n+1} G. \tag{11}$$

Nous en déduisons les propriétés suivantes :

$$\text{gocha}(\mathbf{Z}_p; T) = (1 - T)^{-1}, \tag{12}$$

$$\text{gocha}(\mathbf{Z}_p/p^h\mathbf{Z}_p; T) = (1 - T^{p^h})(1 - T)^{-1}, \tag{13}$$

$$\text{gocha}(G_1 \times G_2; T) = \text{gocha}(G_1; T)\, \text{gocha}(G_2; T). \tag{14}$$

Si $\mathcal{L}_d$ est un pro-p-groupe libre ([4]) à d générateurs,

$$\text{gocha}(\mathcal{L}_d; T) = (1 - dT)^{-1}. \tag{15}$$

Si $f : G_1 \to G_2$ est un *épimorphisme continu*, alors

$$\text{gocha}(G_1; T) \geq \text{gocha}(G_2; T),$$

l'égalité n'ayant lieu que si f est un isomorphisme.

Considérons le groupe G comme plongé dans Alp G et, pour chaque $n \in \mathbf{N}$, notons $\mathfrak{Z}a_n G$ l'ensemble des $x \in G$ vérifiant $x - 1 \in \mathrm{Alp}_n G$. Ces ensembles $\mathfrak{Z}a_n G$ sont les sous-groupes de la suite de Zassenhaus de G [ou « groupes de dimension modulo p » : *cf.*, par exemple, (¹)]. Les quotients $\mathfrak{Z}a_n G/\mathfrak{Z}a_{n+1} G$ sont des groupes commutatifs d'exposant p, i. e. des espaces vectoriels sur $\mathbf{F}_p$, et nous posons

$$b_n(G) = \dim \mathfrak{Z}a_n G/\mathfrak{Z}a_{n+1} G. \tag{16}$$

Les coefficients $b_n(G)$ permettent de calculer les $a_n(G)$ selon la formule

$$\text{gocha}(G;T) = \prod_{n=1}^{\infty} [(1 - T^{pn})(1 - T^n)^{-1}]^{b_n(G)}. \tag{17}$$

3. Théorème. — *Soit* G *un pro-p-groupe de type fini. Alors deux cas seulement sont possibles :*

1° *Le groupe* G *est analytique de dimension* $r\ (\geq 0)$. *Alors la série* gocha (G; T) *représente une fraction rationnelle en* T *qui admet au point* 1 *un pôle d'ordre r. Cette fraction peut s'écrire comme un produit fini*

$$\prod_{i=1}^{i=r} (1 - T^{n_i})^{-1} \prod_{j=1}^{j=s} [(1 - T^{pm_j})(1 - T^{m_j})^{-1}], \tag{18}$$

où les n_i et m_j sont des entiers strictement positifs (non nécessairement distincts).

2° *Le groupe* G *n'est pas analytique. Alors on a la relation*

$$\underline{\lim}_{n \to \infty}\, n^{-\frac{1}{2}} \log a_n(G) \geq \pi(2(p-1)/3p)^{\frac{1}{2}}. \tag{19}$$

Plus précisément,

$$\text{gocha}(G;T) \geq (1 - T^p)\, \text{gocha}(G_a;T), \tag{20}$$

où G_a *est le groupe vérifiant* (6).

Corollaire. — *Pour que le pro-p-groupe de type fini* G *soit analytique, il faut et il suffit qu'on ait la relation*

$$\log a_n(G) = O(\log n). \tag{21}$$

Remarque. — Il me semble assez probable que la relation (20) puisse être remplacée par

$$\text{gocha}(G;T) \geq \text{gocha}(G_a;T) \tag{20 bis}$$

pour tout groupe non analytique G.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(¹) M. Lazard, *Groupes analytiques p-adiques* (*Publ. Math. de l'I. H. E. S.*, n° 26) (à paraître).

(2) E. S. Golod et I. R. Chafarévitch, *Sur la tour des corps de classes*, Moscou, 1964 (multigraphié, en russe).
(3) I. R. Chafarévitch, *Corps de nombres algébriques* (*Proc. Intern. Cong. Math. Stockholm*, 1962, p. 163-176).
(4) J.-P. Serre, *Cohomologie galoisienne* (Notes multigraphiées, Collège de France, 1963).
(5) Non publié.
(6) G. H. Hardy, Ramanujan, Chelsea, New York.
(7) J.-P. Serre, *Corps locaux*, Hermann, Paris, 1962.
(8) M. Lazard, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 101-190.

(*Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines relations asymptotiques entre les moyennes sphériques d'ordre supérieur et les moyennes de Riesz des séries de Fourier multiples.* Note (*) de M. **Manojlo Maravić**, présentée par M. René Garnier.

En partant pour l'une des moyennes figurant dans le titre d'une expression asymptotique produit d'une puissance de la variable par une fonction à croissance lente, on en déduit une expression asymptotique pour l'autre.

1. Soit $Q = (x_1, \ldots, x_n)$ un point dans un espace euclidien à n dimensions et soit $f(Q) \equiv f(x_1, \ldots, x_n)$ une fonction réelle, intégrable-L et périodique à période 2π par rapport à chacune des variables. Soit

$$(1) \qquad f(Q) \sim \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} a_{m_1 \ldots m_n} \exp\left(i \sum_{j=1}^{n} m_j x_j \right)$$

sa série de Fourier.

La somme partielle sphérique d'ordre k de la série (1) est définie par

$$S_k(Q) = \sum_{r=0}^{k} A_r(Q),$$

où

$$A_r(Q) = \sum_{m_1^2 + \ldots + m_n^2 = r} a_{m_1 \ldots m_n} \exp\left(i \sum_{j=1}^{n} m_j x_j \right),$$

en posant $A_r(Q) = 0$ dans le cas où r ne peut pas être représenté comme somme de n carrés.

Les moyennes de Riesz de la série $\sum A_r(Q)$ sont définies pour $\delta > 0$ comme il suit (²) :

$$(2) \qquad S_x^\delta(Q) = \sum_{m_1^2 + \ldots + m_n^2 < x^2} \left(1 - \frac{m_1^2 + \ldots + m_n^2}{x^2} \right)^\delta a_{m_1 \ldots m_n} \exp\left(i \sum_{j=1}^{n} m_j x_j \right).$$

Soit $f_P(t)$ la moyenne sphérique de $f(Q)$ sur la sphère du rayon t et de centre $P(x_1^0, \ldots, x_n^0)$, à savoir

$$f_P(t) = 2^{-1} \pi^{-\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \int_\sigma f(x_1^0 + t\xi_1, \ldots, x_n^0 + t\xi_n)\, d\sigma_\xi,$$

où σ est la sphère unité $\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1$ et $d\sigma_\xi$ est l'élément d'étendue de σ à $(n - 1)$ dimensions. On considère $f_P(t)$ comme la moyenne sphérique

d'ordre o et l'on définit au moyen d'elle les moyennes sphériques d'ordre supérieur ([2])

$$(3)\qquad f_{P,s}(t)=\begin{cases} 2^s\Gamma(s)\left\{B\left(s,\frac{n}{2}\right)\right\}^{-1} t^{-n-2s+2}\Phi_{P,s}(t) & \text{pour } s>0,\\ f_P(t) & \text{pour } s=0,\end{cases}$$

où

$$\Phi_{P,s}(t)=2^{1-s}\{\Gamma(s)\}^{-1}\int_0^t (t^2-\tau^2)^{s-1}\tau^{n-1}f_P(\tau)\,d\tau \qquad (s>0).$$

Il est connu que

$$(4)\qquad f_{P,s}(t)=O(1) \quad \text{pour } s\geqq 1 \text{ quand } t\to\infty.$$

Entre $S_x^\delta(P)$ et $f_{P,s}(t)$ existent les relations suivantes ([2]) :

(a) Si s est un entier positif et $\delta > s+(n-3)/2$, alors

$$(5)\qquad S_x^\delta(P)=\frac{2^{1+\delta}\Gamma(1+\delta)}{2^{s+\frac{n}{2}}\Gamma\left(s+\frac{n}{2}\right)}x^{n+2s}\int_0^\infty t^{n+2s-1}f_{P,s}(t)\,V_{\delta+s+\frac{n}{2}}(tx)\,dt,$$

où $V_r(z)=z^{-r}J_r(z)$, et où $J_r(z)$ est la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre r.

(b) Si $s>1$ et $\delta>(n-1)/2$, alors

$$(6)\qquad f_{P,s}(y)=cy^{2\delta+2}\int_0^\infty S_x^\delta(P)\,x^{2\delta+1}V_{s+\delta+\frac{n}{2}}(yx)\,dx,$$

où

$$c=2^{s-1-\delta+\frac{n}{2}}\Gamma(1+\delta)\left\{\Gamma\left(s+\frac{n}{2}\right)\right\}^{-1}.$$

2. La fonction L (x), définie pour $x\geqq 0$, appartient à la classe des fonctions à croissance lente à l'infini ([3]) si L (x) est positive et continue pour $0\leqq x<\infty$ et si $L(tx)\simeq L(x)$ quand $x\to\infty$ pour tout $t>0$. Ici nous allons nous servir des propriétés suivantes de ces fonctions :

$$(7)\qquad \text{(i)}\quad x^\lambda L(x)\to\infty,\qquad x^{-\lambda}L(x)\to 0 \qquad \text{pour } \lambda>0 \text{ quand } x\to\infty;$$

(ii) Si pour un certain $a>0$, les intégrales

$$\int_0^1 t^{-a}|g(t)|\,dt \qquad \text{et} \qquad \int_0^\infty t^a|g(t)|\,dt$$

existent, alors ([1])

$$(8)\qquad \int_0^\infty g(t)\,L(tx)\,dt\simeq L(x)\int_0^\infty g(t)\,dt \qquad (x\to\infty).$$

Les fonctions à croissance lente apparaissent de façon naturelle dans les problèmes ayant rapport au comportement asymptotique de certaines sommes et intégrales.

3. Dans cette Note nous énoncerons deux théorèmes : le théorème 1, qui permet de juger le comportement asymptotique de la moyenne de Riesz $S^\delta_x(P)$ pour $x \to \infty$, quand le comportement asymptotique de la moyenne sphérique d'ordre supérieur, $f_{P,s}(t)$, pour $t \to 0$ est connu, et le théorème 2 qui donne le comportement asymptotique de $f_{P,s}(t)$ quand $t \to 0$ en vertu du comportement asymptotique de $S^\delta_x(P)$ quand $x \to \infty$.

THÉORÈME 1. — *Soit*

$$\delta > s + \frac{n-1}{2} \qquad \text{et} \qquad s + \frac{n-1}{2} - \delta < \alpha < n,$$

où s est un entier positif. Si au point fixe P $(x_1^0, \ldots, x_n^0)$,

$$f_{P,s}(t) \cong t^{-\alpha} L\left(\frac{1}{t}\right) \qquad (t \to 0),$$

où L (x) *est une fonction à croissance lente à l'infini, alors*

$$S^\delta_x(P) \sim \frac{1}{2^\alpha} \frac{\Gamma(1+\delta)\Gamma\left\{s - \frac{n-\alpha}{2}\right\}}{\Gamma\left(s+\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(1+\delta-\frac{\alpha}{2}\right)} x^\alpha L(x) \qquad (x \to \infty).$$

En vertu des relations (5) et (4) et des propriétés (i) et (ii) des fonctions à croissance lente, ce théorème peut être démontré d'une manière semblable à celle du théorème 1 dans [1].

THÉORÈME 2. — *Si*

$$(9) \qquad S^\delta_x(P) \sim x^\lambda L(x), \qquad x \to \infty, \qquad \lambda > \frac{n-1}{2} - \mu,$$

alors

$$(10) \qquad f_{P,s}(t) \cong \frac{2^\lambda \Gamma\left(1-\delta-\frac{\lambda}{2}\right)\Gamma\left(s+\frac{n}{2}\right)}{\Gamma(1-\delta)\Gamma\left\{1+\frac{n-\lambda}{2}\right\}} t^{-\lambda} L\left(\frac{1}{t}\right), \qquad t \to \infty,$$

pour

$$(11) \qquad s > \max\left\{1-\lambda, \lambda+\mu-\frac{n-\delta}{2}\right\},$$

où $\delta = \mu$ *si* $\mu > (n-1)/2$ *et* $\delta = \gamma + (n-1)/2$, $\gamma > 0$, *si* $\mu \leq (n-1)/2$.

Le choix ci-dessus de δ permet l'application de la formule (6). En vertu de (9) on peut choisir ω de telle sorte que

$$(12) \qquad |S^\delta_x(P) - x^\lambda L(x)| \leq \varepsilon x^\lambda L(x) \qquad \text{pour } x \geq \omega$$

et l'expression pour $f_{P,s}(y)$ peut être écrite sous la forme

$$f_{P,s}(y) = cy^{2\delta+2}\int_0^{\omega} S_x^{\delta}(P)\, x^{2\delta+1}\, V_{s+\delta+\frac{n}{2}}(yx)\, dx$$
$$+ cy^{2\delta+2}\int_{\omega}^{\infty} \{ S_x^{\delta}(P) - x^{\lambda} L(x) \}\, x^{2\delta+1}\, V_{s+\delta+\frac{n}{2}}(yx)\, dx$$
$$+ cy^{2\delta+2}\int_{\omega}^{\infty} x^{\lambda+2\delta-1} L(x)\, V_{s+\delta+\frac{n}{2}}(yx)\, dx.$$

Au moyen de (7), (8) et (12) nous pouvons estimer ces intégrales et prouver que (10) a lieu pour tous les s déterminés par (11).

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Aljančič, Bojanič et Tomič, *Publ. Inst. Math. Acad. Serbe Sc.*, 7, 1954, p. 81-94.

(2) Chandrasekharan et Minakshisundaram, *Typical Means*, Bombay, 1952.

(3) J. Karamata, *Mathematica* (Cluj), 4, 1930, p. 38-53.

(4) M. Maravić, *Publ. Inst. Math. Belgrade*, 3, n° 17, 1963, p. 93-104.

(*Université de Khartoum, Khartoum, Soudan.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les conditions taubériennes pour les procédés de Cesàro.* Note (*) de MM. **P. L. Butzer** et **H. G. Neuheuzer**, présentée par M. René Garnier.

D'abord des conditions taubériennes pour le procédé (C, k) sont établies, qui ne sont pas taubériennes pour le procédé (C, $k+1$); puis des conditions sont établies, qui sont taubériennes pour tous les procédés (C, k) ($k = 1, 2, 3, \ldots$), mais qui ne sont pas taubériennes pour le procédé d'Abel.

Soit M un procédé de sommation pour une fonction $s(x)$, où $x \to \infty$. Une condition taubérienne τ^M pour le procédé M est une condition, qui a la forme suivante : Soit T^M la classe des fonctions, qui satisfont à τ^M; alors il résulte

$$\text{« } s(x) \text{ est M-sommable vers } a \text{ » et « } s(x) \in T^M \text{ »} \Rightarrow \lim_{x \to \infty} s(x) = a.$$

Ici, nous regardons les procédés de Cesàro et d'Abel et il suffit de supposer $a = 0$. Alors on peut définir :

Une fonction $s(x)$ est (C, k)-sommable, si $s_k(x) = o(x^k)$, $x \to \infty$, où $s_k(x)$ est défini par

$$s_0(x) = s(x), \qquad s_1(x) = \int_0^x s(v)\,dv, \qquad \ldots, \qquad s_{k+1}(x) = \int_0^x s_k(v)\,dv.$$

Une fonction $s(x)$ est Abel-sommable, si :

(i) $\int_0^\infty e^{-uv} s(v)\,dv$ existe pour $u > 0$;

(ii) $u\int_0^\infty e^{-uv}\, s(v)\,dv = o(1)$, $u \to 0+$.

Il est connu que le procédé (C, $k+1$) est plus puissant que le procédé (C, k) et que le procédé d'Abel est plus puissant que tous les procédés (C, k) ($k = 1, 2, 3, \ldots$). Les conditions taubériennes, bien connues pour tous ces procédés, sont déjà des conditions taubériennes pour le procédé d'Abel, aussi P. L. Butzer [(1), (2)] posait-il la question suivante :

Les procédés (C, k) sont moins puissants que le procédé d'Abel, mais n'y a-t-il pas des conditions, plus faibles que les conditions connues, qui sont des conditions taubériennes pour le procédé (C, k), mais ne le sont pas pour le procédé d'Abel ?

Ce problème a la solution suivante :

Définition T_i^k ($i = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, \ldots$). — $s(x) \in T_i^k$ pour $\varepsilon > 0$ donné, on peut trouver les fonctions $X(\varepsilon)$, $a(\varepsilon)$ avec $\lim_{\varepsilon \to 0+} \varepsilon a(\varepsilon) = 0$, $u(\varepsilon, x)$ et $R(\varepsilon, x) \geq 1$ telles qu'il en résulte pour $x > X(\varepsilon)$

$$|f_{k,i}| \leq u(\varepsilon)\,|s(x)| - \varepsilon \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$

$f_{k,i}$ veut dire dans le cas que

$$i=1: \quad f_{k,i}(u)=\frac{1}{u^k}\int_0^u s_{k-1}(v)\,dv, \qquad \text{où} \quad \lim_{x\to\infty} u(\varepsilon, x)=\infty;$$

$$i=2: \quad f_{k,i}(\mathrm{R}u)=\frac{1}{u^k}\int_u^{\mathrm{R}u} s_{k-1}(v)\,dv,$$

où $\lim_{x\to\infty} u(\varepsilon, x)=\infty$ et R est borné par une constante $\mathrm{M}=\mathrm{M}(\varepsilon)$;

$$i=3: \quad f_{k,i}(\mathrm{R}, u)=\frac{1}{(\mathrm{R}u)^k}\int_u^{\mathrm{R}u} s_{k-1}(v)\,dv, \qquad \text{où} \quad \lim_{x\to\infty}(\mathrm{R}.u)=\infty;$$

$$i=4: \quad f_{k,i}(\mathrm{R}u)=\frac{1}{(\mathrm{R}u-u)^k}\int_u^{\mathrm{R}u} s_{k-1}(v)\,dv,$$

où $\lim_{x\to\infty}(\mathrm{R}u)=\infty$ et il existe $d=d(\varepsilon)>0$ tel que $\mathrm{R}\geqq 1+d$ pour $x>\mathrm{X}(\varepsilon)$.

Alors on peut démontrer le résultat suivant :

THÉORÈME 1. — *Chacune des quatre classes* T_i^k $(i=1, 2, 3, 4)$ *est une classe taubérienne pour le procédé* (C, k), *mais elle n'est pas une classe taubérienne pour le procédé* (C, $k+1$).

La seconde partie du théorème 1 est prouvée au moyen de l'exemple $s(x)=x^{k+1/2}\,e^{ix}$, qui appartient à $\mathrm{T}_i^k(i=1,2,3,4)$ et qui est (C, $k+1$)-sommable, mais qui n'est pas (C, k)-sommable.

DÉFINITION T_i^* $(i=1, 2, 3, 4)$. — $s(x)\in\mathrm{T}_i^*$ $(i=1, 2, 3, 4)$, *si* $s(x)\in\mathrm{T}_i^k$ $(i=1, 2, 3, 4)$ pour tous les $k=1, 2, 3, \ldots$.

Alors il en résulte :

THÉORÈME 2. — *Chacune des quatre classes* T_i^* $(i=1, 2, 3, 4)$ *est une classe taubérienne pour chacun des procédés* (C, k), *mais elle n'est pas une classe taubérienne pour le procédé d'Abel.*

La seconde partie du théorème 2 est démontrée au moyen de l'exemple de G. H. Hardy [(3), p. 136]

$$s(x)=\int_0^x e^{iv+v}\,dv,$$

qui, pour aucun k, n'est (C, k)-sommable mais appartient à T_i^* $(i=1, 2, 3, 4)$.

(*) Séance du 13 avril 1964.
(1) *Bull. Amer. Math. Soc.* (Research Problem No. 14), 60, 1954, p. 290.
(2) *Archiv Math.*, 8, 1957, p. 405-408.
(3) *Divergent Series*, Oxford, 1956.

(*Technische Hochschule, Aachen.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formes bilinéaires coercitives sur les ensembles convexes.* Note (*) de M. **Guido Stampacchia**, présentée par M. Jean Leray.

Généralisation d'un lemme de Lax et Milgram sur les formes bilinéaires coercitives (¹).

1. Soit X un espace de Hilbert réel et soit U un sous-ensemble convexe fermé de X. Si $u \in U$, l'on indique par V_u le cône convexe qui projette, de l'origine de X, l'ensemble convexe $U - u$:

$$V_u \equiv \{v \in X \mid \exists z > 0 : u + zv \in U\}.$$

Soit $a(u, v)$ une forme bilinéaire réelle, continue sur $X \times X$ et coercitive dans X :

(1) $$a(v, v) \geq c \|v\|_X^2 \qquad \forall v \in X \text{ (c constante positive)}$$

Soit f un point de X' (dual fort de X), $\langle f, v \rangle$ désignant la valeur de f en v.

THÉORÈME 1. — *Il existe un et un seul point u de* U *tel que :*

(2) $$a(u, v) \geq \langle f, v \rangle \qquad \forall v \in V_u.$$

Remarque. — Si U est une variété linéaire V, alors $V_u \equiv U - u$ et, dans (2), on a l'égalité, d'où le lemme de Lax et Milgram (¹).

On indique par $u = G(f, a, U)$ le point u de X qui intervient dans le théorème 1.

LEMME 2. — *Soient* $u_1 = G(f_1, a, U)$ *et* $u_2 = G(f_2, a, U)$; *alors on a l'inégalité* a priori *suivante :*

$$\|u_2 - u_1\|_X \leq c^{-1} \|f_2 - f_1\|_{X'}.$$

Puisque :

$$a(u_i, v) \geq \langle f_i, v \rangle, \quad \forall v \in V_{u_i} \qquad (i = 1, 2),$$

en remarquant que $u_2 - u_1 \in V_{u_1}$, $u_1 - u_2 \in V_{u_2}$, on déduit que

$$a(u_1, u_2 - u_1) \geq \langle f_1, u_2 - u_1 \rangle; \qquad a(u_2, u_2 - u_1) \leq \langle f_2, u_2 - u_1 \rangle.$$

Donc, en soustrayant et en utilisant (1), on a le lemme.

Du lemme 2 on déduit l'unicité de $G(f, a, U)$. La partie du théorème 1 relative à l'existence se démontre, d'abord, en supposant que $a(u, v)$ soit symétrique.

Lemme 3. — *Si* $a(u, v) = a(v, u)$ *dans* $X \times X$, *alors le théorème* 1 *est vrai.*

On pose : $I(u) = a(u, u) - 2\langle f, u \rangle$. Soit $d = \inf_{u \in U} I(u)$. Évidemment, on a $d \geq -(2c)^{-1} \| f \|_{X'}$.

Soit $\{u_n\}$ une suite minimisant $I(u)$: $\{u_n \in U, d \leq I(u_n) < d + (1/n)\}$. On a

$$a(u_n - u_m, u_n - u_m) = 2a(u_n, u_n) + 2a(u_m, u_m) - 4a\left(\frac{u_n + u_m}{2}, \frac{u_n + u_m}{2}\right)$$
$$= 2I(u_n) + 2I(u_m) - 4I\left(\frac{u_n + u_m}{2}\right) < 2\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m}\right),$$

parce que $(u_n + u_m)/2 \in U$. D'après la condition (1), on a $\| u_n - u_m \|_X \to 0$ si $n, m \to +\infty$. Il existe alors un point u de X, qui appartient à U, tel que $u_n \to u$ dans X et $I(u_n) \to I(u)$. Donc $I(u) = d$.

Soit v un point quelconque de $U - u$; le point $u + \varepsilon v$ appartient à U si $0 \leq \varepsilon \leq 1$, et, de plus, $I(u + \varepsilon v) \geq I(u)$ si $0 \leq \varepsilon \leq 1$. Par conséquent, $a(u, v) - \langle f, v \rangle \geq 0 \ \forall v \in U - u$. Puisque cette inégalité est satisfaite si $v \in V_u$, le lemme 3 est démontré.

Pour achever la démonstration du théorème 1, on introduit la forme (bilinéaire et coercitive avec la même constante c) :

$$a_t(u, v) = \alpha(u, v) + t\beta(u, v) \qquad (0 \leq t \leq 1),$$

où $\alpha(u, v)$ est la partie symétrique de $a(u, v)$ et $\beta(u, v)$ la partie antisymétrique.

On pose $M = \sup | \beta(u, v) | / \| u \|_X . \| v \|_X$ et l'on démontre :

Lemme 4. — *Si le théorème* 1 *est vrai pour la forme* $a_\tau(u, v)$, *il est vrai pour les formes* $a_t(u, v)$ *avec* $t \leq \tau + t_0$, *où* $t_0 < c/M$.

Soit y un point quelconque de X. On considère l'application $u = T(y)$ qui au point y fait correspondre le point de U satisfaisant l'inégalité

$$a_\tau(u, v) \geq \langle f, v \rangle - (t - \tau)\beta(y, v) \qquad \forall v \in V_u,$$

c'est-à-dire

$$u = T(y) = G(F, a_\tau, U), \qquad \text{où} \quad \langle F, v \rangle = \langle f, v \rangle - (t - \tau)\beta(y, v).$$

Cette application est définie par hypothèse, et, d'après le lemme 2, on a

$$\| u_2 - u_1 \|_X \leq \frac{1}{c}(t - \tau) M \| y_2 - y_1 \|_X \leq \frac{t_0 M}{c} \| y_2 - y_1 \|_X,$$

où $(t_0 M/c) < 1$. Ainsi l'application $T(y)$ est une contraction; donc il existe un seul point fixe $\overline{u}$, qui appartient à U, et l'on a

$$a_t(\overline{u}, v) \geq \langle f, v \rangle \qquad \forall v \in V_{\overline{u}}$$

si $t < \tau + t_0$. Le lemme 4 est démontré.

Démonstration du théorème 1. — D'après le lemme 3, le théorème 1 est vrai pour la forme $a_0(u, v) = \alpha(u, v)$. Donc, grâce au lemme 4, il est vrai pour la forme $a_t(u, v)$ si $t < t_0$. On peut alors refaire le même raisonnement jusqu'à ce que t atteigne 1.

2. Soit Ω un ouvert borné de R^n, $\partial\Omega$ sa frontière et $\overline{\Omega} = \Omega \cup \partial\Omega$.

COROLLAIRE 5. — *Soit* $a(u, v)$ *une forme bilinéaire, continue dans* $H^1(\Omega) \times H^1(\Omega)$ *et coercitive dans* $H_0^1(\Omega)$ (²),

$$[a(v, v) \geq c \sum \| v_{x_i} \|^2_{L^2(\Omega)} \ \forall v \in H_0^1(\Omega)].$$

Soit U *l'ensemble convexe fermé des fonctions de* $H^1(\Omega)$ *telles que :* $u - g \in H_0^1(\Omega)$, g *étant fixé dans* $H^1(\Omega)$. *Alors il existe une et une seule fonction* $u \in U$ *telle qu'on ait* $a(u, v) \geq 0 \ \forall v \in V_u$.

En posant : $\tilde{U} = U - g$ et $\langle F, v \rangle = a(g, v)$, on a $u = g + G(F, a, \tilde{U})$. On désigne cette application par $K(g, a, U)$.

3. Soit $a(u, v) = \int_\Omega \Sigma a_{ij} u_{x_i} v_{x_j} dx$, où a_{ij} sont des fonctions mesurables et bornées dans Ω telles que $c |\xi|^2 \leq \Sigma a_{ij} \xi_i \xi_j$ $(c > 0)$.

THÉORÈME 6. — *Si* U *est l'ensemble des fonctions* u *de* $H_0^1(\Omega)$, *telles que :* $u \geq 1$ *sur* E (³) $(\overline{E} \subset \Omega)$ *et si* U *n'est pas vide, il existe une et une seule fonction* u *de* U *et une mesure* μ, *positive, à support sur* ∂E, *de façon qu'on ait :*

(i) $u \leq 1$ *sur* Ω,

(ii) $a(u, v) = \int v \, d\mu \ \forall v \in C_0^1(\overline{\Omega})$.

Soit $u = G(0, a, U)$. Puisque $\zeta = \min(u, 1) \in U$, on a $a(u, \zeta - u) \geq 0$ et, étant $a(\zeta, \zeta - u) = 0$, il vient : $\zeta = u$, d'où (i). Puisque

$$a(u, v) \geq 0 \ \forall v \in C_0^1(\Omega) \quad \text{avec} \quad v \geq 0 \text{ sur } E,$$

on en déduit (ii).

THÉORÈME 7. — *Soient* u_i $(i = 1, 2)$ *deux fonctions de* $H^1(\Omega)$ *telles que :*

$$a(u_i, v) \leq 0 \qquad \forall v \in C_0^1(\overline{\Omega}) \quad \textit{avec } v \geq 0 \textit{ sur } \Omega.$$

Alors la fonction $w = \max(u_1, u_2)$ $(\in H^1(\Omega))$ *satisfait l'inégalité*

$$a(w, v) \leq 0 \qquad \forall v \in C_0^1(\overline{\Omega}) \quad \textit{avec } v \geq 0 \textit{ sur } \Omega.$$

Soit U l'ensemble des fonctions η de $H^1(\Omega)$ telles que : $\eta \leq w$ et $\eta - w \in H_0^1(\Omega)$. On considère $\eta = K(w, a, U)$ et l'on démontre que $\eta = w$.

THÉORÈME 8. — *Soit* $u \in H_0^1(\Omega) \cap H^2(\Omega)$ (⁴); *alors il existe une mesure* μ, *à variation bornée, à support sur* $\partial\Omega$, *telle que la formule de Green suivante soit valable :*

$$\sum \int_\Omega u_{x_i} v_{x_i} dx + \int_\Omega \Delta u v \, dx = \int v \, d\mu, \qquad v \in C^1(\overline{\Omega}).$$

Soient $f_1 = \min(\Delta u, 0)$, $f_2 = \max(\Delta u, 0)$; $\overline{u}_1 = \max(u, 0)$, $\overline{u}_2 = \min(u, 0)$. On démontre qu'on a

$$u = G(F_1, a, U_1) + G(F_2, a, U_2),$$

où

$$\langle F_1, v \rangle = \int_\Omega (\overline{u}_1 - f_1)\, v\, dx, \qquad \langle F_2, v \rangle = \int_\Omega (\overline{u}_2 - f_2)\, v\, dx,$$

$a(u, v)$ est le produit scalaire de $H^1(\Omega)$ et $U_1[U_2]$ est l'ensemble des fonctions de $H^1(\Omega)$ telles que soit $u \leqq 0\,[u \geqq 0]$ sur $\partial\Omega$.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Travail subventionné en partie par U. S. Air Force Office (Grant AF EOAR 63-29).

(2) *Ann. Math. Studies*, 33, 1954, p. 167-189.

(3) $H^1(\Omega)$ est le complété de $C^1(\overline{\Omega})$ (fonctions une fois continûment dérivables dans $\overline{\Omega}$) par rapport à la norme :

$$\| u \|_{H^1(\Omega)} = \| u \|_{L^2(\Omega)} + \Sigma \| u_{x_i} \|_{L^2(\Omega)};$$

$H_0^1(\Omega)$ est l'adhérence, dans $H^1(\Omega)$, des fonctions de $C_0^1(\overline{\Omega})$ [fonctions de $C^1(\overline{\Omega})$ nulles sur $\partial\Omega$].

(4) $u \in H^1(\Omega)$ est non négative sur $E(\subset \overline{\Omega})$, s'il existe une suite $\{u_n\}$ de $C^1(\overline{\Omega})$, avec $u_n \geqq 0$ sur E et $u_n \to u$ dans $H^1(\Omega)$.

(5) $u \in H^1(\Omega)$ et $u_{x_i x_j} \in L^2(\Omega)$.

(*Istituto di Matematica dell'Università di Pisa.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les invariants de quelques équations différentielles non-linéaires du deuxième ordre qui apparaissent dans la physique théorique.* Note (*) de M. **Ivan Bandić**, présentée par M. René Garnier.

1. Il s'agit de l'équation différentielle

$$(1)\qquad y'' + fy' + \varphi y = q y^n \qquad [f = f(x),\ \varphi = \varphi(x),\ q = q(x)].$$

En introduisant la nouvelle variable indépendante t et la fonction inconnue $z = z(t)$ par la substitution

$$(2)\qquad x = \alpha(t), \qquad y = z\beta(t),$$

on pose ici deux invariants de l'équation (1); les résultats obtenus sont, ensuite, appliqués à certains cas (1) qui apparaissent dans divers problèmes de la physique théorique.

1.1. Au cours du travail on a également utilisé les dérivées relatives de M. Petrović [1]. La dérivée relative du $n^{\text{ième}}$ ordre de la fonction $u = u(x)$ est introduite par la définition

$$\Delta_n(u) = \frac{u^{(n)}}{u} \qquad \left(u^{(n)} = \frac{d^n u}{dx^n}\right).$$

De toutes les nombreuses relations qui en résultent on a utilisé

$$\Delta_1(uv) = \Delta_1(u) + \Delta_1(v); \qquad \Delta_1\left(\frac{u}{v}\right) = \Delta_1(u) - \Delta_1(v); \qquad \Delta_1(u^n) = n\,\Delta_1(u);$$
$$\Delta_2(u) = \Delta_1(u)\,\Delta_1(u') = \Delta'_1(u) + \Delta_1^2(u),$$

où $u = u(x)$, $v = v(x)$.

1.2. L'équation (1) se transforme au moyen de la substitution (2) en une équation de forme identique

$$(3)\qquad z'' + \mathcal{F} z' + \Phi z = Q z^n \qquad [\mathcal{F} = \mathcal{F}(t),\ \Phi = \Phi(t),\ Q = Q(t)],$$

où

$$(4)\qquad \begin{cases} \Delta_1\left(\dfrac{\beta^2}{\alpha'}\right) + \alpha' f = \mathcal{F}, \\ \Delta_1(\beta)\,\Delta_1\left(\dfrac{\beta^2}{\alpha'}\right) + \alpha'\,\Delta_1(\beta)\,f + \alpha'^2 \varphi = \Phi, \\ \alpha'^2 \beta^{n-1} q = Q. \end{cases}$$

2. Lorsqu'on introduit la supposition $\alpha' = \beta^2$, on obtient de (2)

$$(5)\qquad x = \int \beta^2\,dt, \qquad y = \beta z \qquad [\beta = \beta(t)]$$

et de (4)

$$(6)\qquad \begin{cases} \beta^2 f = \mathcal{F}, \\ \Delta_1(\beta)\,\Delta_1\left(\dfrac{\beta'}{\beta^2}\right) + \beta^2\,\Delta_1(\beta) f + \beta^4 \varphi = \Phi, \\ \beta^{n+3} q = Q. \end{cases}$$

En éliminant la variable β du système (6) on trouve

$$(7)\qquad f^{n+3} q^{-2} = \mathcal{F}^{n+3} Q^{-2},$$

$$(8)\qquad \frac{1}{f^2}\left[\Delta_2\left(f^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{1}{2} f' + \varphi\right] = \frac{1}{\mathcal{F}^2}\left[\Delta_2\left(\mathcal{F}^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{1}{2}\mathcal{F}' + \Phi\right]$$

[dans le premier (resp. deuxième) membre, les dérivées sont prises par rapport à x (resp. t)], d'où il résulte que les expressions

$$(9)\qquad \mathcal{I}_1 = f^{n+3} q^{-2}; \qquad \mathcal{I}_2 = \frac{1}{f^2}\left[\Delta_2\left(f^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{1}{2} f' + \varphi\right]$$

représentent les invariants absolus de l'équation (1) pour chaque transformation (5).

2.1. Soit $z = z(t, c_1, c_2)$ l'intégrale générale de l'équation (3). Dans ce cas, on obtient, de (5) et (6), l'intégrale générale de l'équation (1) sous la forme paramétrique

$$(10)\qquad \int f\,dx = \int \mathcal{F}\,dt, \qquad y = z(t, c_1, c_2)\left(\frac{\mathcal{F}}{f}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où t joue le rôle de paramètre.

3. Si l'on suppose que $q = 0$, (1) se réduit à l'équation linéaire homogène

$$(11)\qquad y'' + f y' + \varphi y = 0.$$

De (6) on trouve que $Q = 0$ et de (8) on obtient l'invariant absolu de (11) pour chaque transformation (5)

$$(12)\qquad \mathcal{I} = \frac{1}{f^2}\left[\Delta_2\left(f^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{1}{2} f' + \varphi\right].$$

Exemple. — Soit $\mathcal{F} = 1$, $\Phi = 1/4$. Dans ce cas, (3) se réduit à l'équation intégrable $(z'' + z')\,4 + z = 0$, et de (8) on obtient une nouvelle condition d'intégrabilité de l'équation linéaire (11),

$$(13)\qquad \varphi = \Delta_2\left(\exp\frac{1}{2}\int f\,dx\right) - \Delta_2\left(f^{-\frac{1}{2}}\right).$$

4. Dans le cas où $f = 0$, $n = -1$, (1) se réduit à l'équation

$$(14)\qquad y y'' + \varphi y^2 = q,$$

laquelle n'a été examinée que dans un petit nombre de cas spéciaux, qui se présentent dans l'électronique ([2]). Une solution plus générale de (14) est donnée par I. Bandić ([3]).

De (3) on obtient maintenant

$$z z'' + \Phi z^2 = Q \tag{15}$$

et de (6)

$$\left\{\begin{aligned} \Delta_1(\beta)\,\Delta_1\left(\frac{\beta'}{\beta^2}\right) + \beta^4\varphi &= \Phi, \\ \beta^2 q &= Q. \end{aligned}\right. \tag{16}$$

En éliminant la variable β de (16), on trouve

$$\frac{1}{q^2}\left[\Delta_2\left(q^{-\frac{1}{2}}\right) + \varphi\right] = \frac{1}{Q^2}\left[\Delta_2\left(Q^{-\frac{1}{2}}\right) + \Phi\right], \tag{17}$$

d'où il résulte que l'expression

$$\vartheta = \frac{1}{q^2}\left[\Delta_2\left(q^{-\frac{1}{2}}\right) + \varphi\right] \tag{18}$$

représente l'invariant absolu de (14) pour chaque transformation (5).

Exemple. — Soit $\Phi = a$, $Q = b$ ($a =$ Cte, $b =$ Cte). L'intégrale générale de l'équation (15) est, dans ce cas,

$$\int \left(c_1 - a z^2 - 2b \ln z\right)^{-\frac{1}{2}} dz = t + c_2, \tag{19}$$

et de (17) on obtient

$$\varphi = \frac{a}{b^2} q^2 - \Delta_2\left(q^{-\frac{1}{2}}\right), \tag{20}$$

ce qui représente un nouveau critère d'intégrabilité de (14).

5. Lorsqu'on introduit dans (1) la supposition $\varphi = 0$, $\beta = 1$, on arrive à l'équation

$$y'' + f y' = q y^n, \tag{21}$$

laquelle apparaît dans la physique théorique et l'astronomie sous le nom d'équation d'Emden ([?]).

Or, de (2) on trouve à présent

$$x = \alpha(t) \tag{22}$$

et de (4)

$$\left\{\begin{aligned} \Delta_1(\alpha') + \alpha' f &= \mathcal{F}, \\ \Phi &= 0, \\ \alpha'^2 q &= Q, \end{aligned}\right. \tag{23}$$

de sorte que l'équation (3) devient

$$z'' + \mathcal{F} z' = Q z^n. \tag{24}$$

En éliminant α' de (23), on arrive à l'équation

$$q \exp 2\int f\,dx = Q \exp 2\int \mathcal{F}\,dt. \tag{25}$$

d'où il résulte que l'expression

$$\mathcal{J} = q \exp 2 \int f \, dx \tag{26}$$

représente le semi-invariant absolu de l'équation (21) pour chaque transformation (22).

Exemple. — Soit $\mathcal{F} = 0$, $Q = \alpha$ ($\alpha = \text{Cte}$). Dans ce cas, on trouve, de (24)

$$\int (c_1 + 2\alpha z^{n+1})^{-\frac{1}{2}} dz = (n+1)^{-\frac{1}{2}} (t + c_2) \tag{27}$$

et de (25)

$$f = \Delta_1 \left(q^{-\frac{1}{2}} \right), \tag{28}$$

ce qui représente une nouvelle condition d'intégrabilité de (21).

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) M. Petrović, *Monographie de l'Académie Serbe des Sciences*, III, Beograd, 1936.

(2) E. Kamke, *Differentialgleichungen*, I, Leipzig, 1943, p. 570.

(3) I. Bandić, *Z. angew. Math. Mech.*, 13, n° 9, 1963, p. 429.

(4) R. Bellman, *Stability Theory of differential equations*, New-York, 1953.

(*Deligradska* 35, *Beograd.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la loi forte des grands nombres pour les systèmes aléatoires homogènes à liaisons complètes à un ensemble quelconque d'états.* Note (*) de M. **Marius Iosifescu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Extension pour des variables aléatoires dépendantes (de type « à liaisons complètes ») des théorèmes de Moivre-Laplace, Borel-Cantelli et V. I. Glivenko (sur la convergence de la fonction de répartition empirique vers la fonction de répartition théorique).

1. Soit $(X, \mathcal{F})$ et $(W, \mathcal{W})$ deux espaces mesurables et pour chaque $x \in X$, soit $u(.\,;x)$ une application de W dans soi-même. Posons

$$X^{(n)} = \prod_{j=1}^{n} X_j, \qquad X_j = X, \qquad 1 \leq j \leq n, \qquad n \in N^* = \{1, 2, \ldots\};$$

$\mathcal{F}^{(n)}$ la σ-algèbre produit correspondant à $X^{(n)}$;

$$u(.\,;x^{(n)}) = u(.\,;x_n) \circ \ldots \circ u(.\,;x_1) \qquad \text{pour} \quad x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)};$$

B (W) l'espace de Banach des fonctions φ définies sur W réelles, bornées et $\mathcal{W}$-mesurables avec la norme usuelle

$$\|\varphi\| = \sup_{w \in W} |\varphi(w)|.$$

Nous supposerons que

$$\{(w, x^{(n)}) ; u(w; x^{(n)}) \in V\} \in \mathcal{W} \times \mathcal{F}^{(n)}$$

pour chaque $V \in \mathcal{W}$ et $n \in N^*$.

Soit P une fonction définie sur $W \times \mathcal{F}$ telle que $P(c; .)$ est une probabilité sur $\mathcal{F}$ pour chaque $c \in W$ et $P(.\,; A) \in B(W)$ pour chaque $A \in \mathcal{F}$.

D'après (¹), la famille d'applications $(u(.\,;x))_{x \in X}$ et la fonction P déterminent un *système aléatoire homogène à liaisons complètes* dont les chaînes à liaisons complètes simples ou multiples (²), les chaînes d'ordre infini [(³), (⁴)], les modèles stochastiques pour apprendre (⁵) et les automates aléatoires (⁶) en sont des cas particuliers. Pour chaque $c \in W$, il existe un champ de probabilité $(\Omega, \mathcal{K}, \mathcal{P}_c)$ et une suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n \in N^*}$ définies sur Ω et avec valeurs en X, tels que

$$\mathcal{P}_c(\xi_1(\omega) \in A) = P(c; A),$$

$$\mathcal{P}_c(\xi_{n+1}(\omega) \in A \mid \xi_j, 1 \leq j \leq n)_{\xi_j(\omega) = x_j} = P(u(c; x^{(n)}); A)$$

quels que soient $n \in N^*$, $x^{(n)} \in X^{(n)}$, $A \in \mathcal{F}$ (⁷).

Pour chaque $l \in N^*$, soit $P_{(l)}$ la fonction définie sur $W \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$P_{(l)} = P \qquad \text{si} \quad l = 1,$$

$$P_{(l)}(c; A^{(l)}) = \int_X P(c; dx_1) \int_X \ldots \int_X P(u(c; x^{(l-1)}); dx_l)\, \chi_{A^{(l)}}(x_1, \ldots, x_l) \qquad \text{si} \quad l > 1.$$

où $\chi_{A^{(l)}}$ est l'indicateur de l'ensemble $A^{(l)}$. Pour chaque l et $n \in N^*$, soit $P^{(n)}_{1,l}$ la fonction définie sur $W \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$P^{(n)}_{1,l} = P_{1,l} \qquad \text{si} \quad n = 1,$$

$$P^{(n)}_{1,l}(c;\, A^{(l)}) = \int_X P(c;\, dx)\, P^{(n-1)}_{1,l}(u(c;\, x);\, A^{(l)}) \qquad \text{si} \quad n > 1$$

On a [1]

$$P^{(n)}_{1,l}(c;\, A^{(l)}) = \mathcal{P}_c(\xi_n(\omega) \in A_1, \ldots, \xi_{n+l-1}(\omega) \in A_l)$$

pour $A^{(l)} = A_1 \times \ldots \times A_l$. Dans des conditions assez larges [1], pour chaque $l \in N^*$, il existe une probabilité $P^{\infty}_{1,l}$ sur $\mathcal{F}^{(l)}$, telle que

$$\lim_{n\to\infty} P^{(n)}_{1,l}(c;\, A^{(l)}) = P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})$$

uniformément par rapport à $c \in W$, $l \in N^*$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

2. Les trois théorèmes qui suivent sont énoncés dans l'hypothèse qu'il existe une suite $(\varepsilon_n)_{n\in N^*}$ de nombres réels telle que $\sum_{n\in N^*} n\varepsilon_n < \infty$ et

$$|P^{(n)}_{1,l}(c;\, A^{(l)}) - P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})| \leq \varepsilon_n$$

pour chaque l, $n \in N^*$, $c \in W$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

Posons pour chaque $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$

$$\nu_{n,l}(A^{(l)}) = \sum_{i=1}^{n} \chi_{A^{(l)}}(\xi_i, \ldots, \xi_{i+l-1}),$$

$$\sigma_l^2(A^{(l)}) = P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)}) - [P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})]^2 + 2\sum_{k\in N^*} \{P^{\infty}_{1,l+k}[(A^{(l)} \times X^{(k)}) \cap (X^{(k)} \times A^{(l)})] - [P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})]^2\}.$$

On peut montrer que $0 \leq \sigma_l^2(A^{(l)}) < \infty$.

Théorème 1. — *Pour chaque* $c \in W$ *et* $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$ *on a*

$$\lim_{n\to\infty} \mathcal{P}_c\left\{\frac{\sqrt{n}\left[\dfrac{\nu_{n,l}(A^{(l)})}{n} - P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})\right]}{\sigma_l(A^{(l)})} < \lambda\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{u^2}{2}}\, du$$

uniformément par rapport à λ *si* $\sigma_l(A^{(l)}) \neq 0$ *et*

$$\lim_{n\to\infty} \mathcal{P}_c\left\{\sqrt{n}\left[\frac{\nu_{n,l}(A^{(l)})}{n} - P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})\right] < \lambda\right\} = \begin{cases} 1 & \textit{pour } \lambda > 0, \\ 0 & \textit{pour } \lambda \leq 0 \end{cases}$$

si $\sigma_l(A^{(l)}) = 0$.

Ce théorème constitue une généralisation pour des variables dépendantes du théorème de Moivre-Laplace.

Théorème 2. — *Pour chaque* $c \in W$ *et* $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$ *la variable aléatoire* $[\nu_{n,l}(A^{(l)})]/n$ *converge presque sûrement par rapport à* $\mathcal{P}_c$ *vers* $P^{\infty}_{1,l}(A^{(l)})$ *quand* $n \to \infty$.

Ce théorème constitue une généralisation pour des variables dépendantes du théorème de Borel-Cantelli.

THÉORÈME 3. — *Si* $X = R^s$ (*l'espace euclidien à s dimensions*), *pour chaque* $c \in W$, *on a*

$$\mathcal{P}_c\left\{\lim_{n\to\infty}\ \sup_{\substack{-\infty<y_j<\infty\\ 1\leq j\leq s}}\left|\frac{\nu_{n,1}\left[\prod_{j=1}^{s}(-\infty, y_j)\right]}{n} - \mathrm{P}^{c}_{1,1}\left[\prod_{j=1}^{s}(-\infty, y_j)\right]\right| = 0\right\} = 1.$$

Ce théorème constitue une généralisation pour des variables dépendantes du théorème de V. I. Glivenko sur la convergence de la fonction de répartition empirique vers la fonction de répartition théorique.

Les démonstrations de ces théorèmes seront publiées dans la *Revue roumaine de mathématiques pures et appliquées.*

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) M. IOSIFESCU, *Revue math. pures et appl.*, Acad. R. P. R., 8, 1963, p. 611-645 (en russe).

(2) O. ONICESCU et G. MIHOC, *Bull. Sc. Math.*, 59, 1935, p. 174-192.

(3) W. DOEBLIN et R. FORTET, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 65, 1937, p. 132-148.

(4) C. T. IONESCU TULCEA, *Canad. J. Math.*, 11, 1959, p. 112-121.

(5) R. R. BUSH et F. MOSTELLER, *Stochastic Models for Learning*, New York, 1955.

(6) O. ONICESCU et S. GUIASU, *Automates aléatoires abstraits finis* (en roumain, photocopié), 1963.

(*Institutul de Matematică al Academiei R. P. R., Bucarest, rue M. Eminescu 47, Roumanie.*)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Acoustique géométrique et bruit balistique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. On utilise les notations usuelles p, ρ, S, c, $\mathbf{V}$ (pression, masse volumique, entropie spécifique, célérité du son, vecteur vitesse), l'indice o caractérise l'atmosphère non perturbée, l'indice 1 est affecté aux perturbations. L'équation d'état est $p = g(\rho, \mathrm{S})$. L'atmosphère est supposée non homogène, avec vent, mais sans dissipation. On désigne respectivement par $\mathcal{E}$, $\mathbf{W}$, Π la densité volumique d'énergie acoustique, le vecteur densité surfacique d'énergie acoustique et la densité volumique de production d'énergie acoustique, soit

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2}\left(\rho_0 |\mathbf{V}_1|^2 + \frac{c_0^2 \rho_1^2}{\rho_0}\right) - g_{\mathrm{S}_0} \rho_1 \mathrm{S}_1, \\ \mathbf{W} &= p_1 \mathbf{V}_1 + \mathcal{E} \mathbf{V}_0, \\ \Pi &= \mathbf{V}_1 . (\rho_0 \nabla \mathbf{V}_0) . \mathbf{V}_1 - c_0^2 (1 - \Gamma) \rho_0^{-1} \rho_1^2 \nabla . \mathbf{V}_0 \\ &\quad + \frac{1}{2} g_{\mathrm{S}_0} \rho_1 \mathrm{S}_1 \nabla . \mathbf{V}_0 + \rho_0^{-1} g_{\mathrm{S}_0} \mathrm{S}_1 \mathbf{V}_1 . \nabla \rho_0 \\ &\quad - \frac{1}{2} \rho_1 \mathrm{S}_1 \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V}_0 . \nabla\right) (\mathrm{T}_0 - 2\rho_0^{-1} g_{\mathrm{S}_0}). \end{aligned} \right.$$

On a noté T la température et $\Gamma = c^{-1}(c\rho)_\rho$. Les équations de l'acoustique admettent pour conséquence l'équation de l'énergie acoustique

$$(2)\quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \nabla . \mathbf{W} + \Pi = 0.$$

2. Soit $\mathrm{F}(t, \mathbf{x}) = 0$ une onde acoustique, variété à trois dimensions dans l'espace-temps à quatre dimensions; on a

$$(3)\quad \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} + \mathbf{V}_0 . \nabla \mathrm{F}\right)^2 - c_0^2 |\nabla \mathrm{F}|^2 = 0.$$

et si l'on pose

$$(4)\quad \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} = q_0, \qquad \nabla \mathrm{F} = q \mathbf{n}.$$

$\mathbf{n}$ étant un vecteur unitaire normal à la section d'espace de l'onde, dirigé dans le sens de la propagation, il vient, le long d'un rayon sonore, caractéristique de l'équation (3)

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{V}_0 + c_0 \mathbf{n}, \qquad q_0 = -(c_0 + \mathbf{V}_0 . \mathbf{n}) q, \\ &\frac{1}{q} \frac{dq\mathbf{n}}{dt} = -(\nabla \mathbf{V}_0) . \mathbf{n} - \nabla c_0. \end{aligned} \right.$$

3. Les équations de l'acoustique tolèrent des solutions ayant la forme suivante :

$$(6)\quad \mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_1' \delta(\mathrm{F}) + \mathbf{V}_1'', \qquad \rho_1 = \rho_1' \delta(\mathrm{F}) + \rho_1'', \qquad \mathrm{S}_1 = \mathrm{S}_1''.$$

où $\delta(F)$ est la distribution masse de Dirac unité, étalée sur $F = 0$, alors que les quantités doublement primées ont une structure de fonction dans le voisinage de $F = 0$. On a

$$\rho_0 \mathbf{V}'_1 = c_0 \rho'_1 \mathbf{n} \tag{7}$$

de sorte que la « paramétrix » $\{\mathbf{V}'_1 \delta(F),\ \rho'_1 \delta(F),\ 0\}$, c'est-à-dire la partie de la solution qui est concentrée sur $F = 0$, a une structure d'onde plane; avec ses coefficients, on peut former des éléments énergétiques fictifs

$$\left\{\begin{aligned} &\mathcal{E}' = \rho_0 |\mathbf{V}'_1|^2 = c_0^2 \rho_0^{-1} \rho'^2_1, \qquad \mathbf{W}' = \mathcal{E}'(\mathbf{V}_0 + c_0 \mathbf{n}), \\ &\Pi' = \mathcal{E}' \{\mathbf{n}.(\nabla\ \mathbf{V}_0).\mathbf{n} + (\Gamma_0 - 1)\nabla.\mathbf{V}_0\}, \end{aligned}\right. \tag{8}$$

et l'on remarque qu'il y a équipartition entre les parties cinétique et potentielle de $\mathcal{E}'$. Introduisons la représentation paramétrique suivante de l'espace-temps :

$$t = x_0, \qquad \mathbf{x} = \mathbf{x}_0(x_0;\ a_1,\ a_2) + x_1 \mathbf{n}(x_0;\ a_1,\ a_2), \tag{9}$$

$F = 0$ coïncidant avec $x_1 = 0$ et a_1 et a_2 restant constants le long du rayon sonore; définissons alors une fonction $\Sigma(x_0;\ a_1,\ a_2)$ par

$$\Sigma(x_0;\ a_1,\ a_2) = \mathbf{n}.\left(\frac{\partial \mathbf{x}_0}{\partial a_1} \wedge \frac{\partial \mathbf{x}_0}{\partial a_2}\right), \tag{10}$$

de sorte que $\int_\Delta\int \Sigma\, da_1\, da_2$ est égal, pour tout x_0, à l'aire de la section par la surface d'onde du tube de rayons sonores caractérisé par le domaine Δ dans le plan $a_1,\ a_2$. On montre que (6) vérifie non seulement (7), mais

$$\frac{\partial}{\partial x_0}\left(\frac{\Sigma \mathcal{E}'}{q^3}\right) + \frac{\Sigma \Pi'}{q^3} = 0; \tag{11}$$

d'ailleurs on peut prouver qu'on a

$$\mathbf{n}.(\nabla\ \mathbf{V}_0).\mathbf{n} + (\Gamma_0 - 1)\nabla.\mathbf{V}_0 = -\frac{1}{c_0 q}\frac{\partial c_0 q}{\partial x_0}, \tag{12}$$

de sorte que (11) s'écrit encore

$$\frac{\partial}{\partial x_0}\left(\frac{\Sigma \mathcal{E}'}{c_0 q^4}\right) = 0. \tag{13}$$

4. Les mêmes techniques se retrouvent lorsqu'on étudie ([4]) la propagation asymptotique d'un train d'ondes non linéaires, étalé autour d'une onde acoustique, pour les grandes valeurs du temps. Il en est ainsi en théorie du bruit balistique, s'agissant d'un train d'ondes de Mach associé au vol supersonique d'un avion. Si l'on écrit les équations du mouvement en coordonnées $x_0,\ x_1,\ a_1,\ a_2$ compte tenu des termes non linéaires et des effets de viscosité et de conduction de la chaleur, après avoir posé, pour les perturbations, $\mathbf{V}_1 = u\mathbf{n} + \mathbf{V}_T$, ρ_1, S_1, on trouve que, si $c_0 x_0 \gg x_1$, on a

$$|\mathbf{V}_T| \ll |u|, \qquad \rho_0 |S_1| \ll c_v |\rho_1|, \qquad c_0 \rho_1 = \rho_0 u, \tag{14}$$

et l'on obtient, pour déterminer u, l'équation

$$(15)\qquad q\sqrt{\frac{c_0}{\rho_0\Sigma}}\frac{\partial}{\partial x_0}\left(\sqrt{\frac{\rho_0\Sigma}{c_0}}\frac{u}{q}\right)+\frac{\gamma+1}{2}u\frac{\partial u}{\partial x_1}=\frac{\mu_v+\frac{4}{3}\mu+\frac{(\gamma-1)k}{c_p}}{2\rho_0}\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2},$$

où μ_v, μ, k sont les deux coefficients de viscosité et le coefficient de conductibilité thermique. Si le gaz n'est pas parfait, il faut remplacer le rapport des chaleurs spécifiques γ par $2\Gamma-1$. Le second membre de (15) n'est important que si l'on veut étudier comment se dissipe, à l'intérieur des chocs, l'énergie acoustique des ondelettes sonores qui y sont absorbées. L'équation (15) a été écrite par Lighthill ([6]) sans donner, dans le cas le plus général, la forme du facteur d'atténuation acoustique $(1/q)\sqrt{\rho_0\Sigma/c_0}$, et sans préciser, quantitativement, le lien avec l'acoustique géométrique. En supposant l'atmosphère indépendante du temps, Goubkin ([2]) a obtnue

$$(16)\qquad 2\frac{\partial u}{\partial x_0}+u\left\{c_0 k+\frac{1}{\rho_0 c_0}\frac{\partial \rho_0 c_0}{\partial x_0}+\gamma\nabla.\mathbf{V}_0+\mathbf{n}.(\nabla\mathbf{V}_0).\mathbf{n}\right\}+\frac{\gamma+1}{2}u\frac{\partial u}{\partial x_1}=0,$$

où k désigne le double de la courbure moyenne de la surface d'onde. On peut établir l'équivalence des premiers membres de (15) et (16) dans le cas le plus général considéré ici, c'est-à-dire absence de dissipation et d'apport extérieur d'énergie dans l'atmosphère non perturbée. L'équation obtenue par Friedman et coll. ([1]) ne paraît être équivalente à (16) qu'en l'absence de vent.

5. S'il s'agit du bruit balistique produit par le vol supersonique d'un avion, il est commode de substituer à a_1 et a_2 la variable générique $\mathcal{R}$ caractérisant le rayon sonore caractéristique et de remplacer x_0 par le temps écoulé T depuis le départ de l'onde sur l'avion. On est amené à poser

$$(17)\qquad \begin{cases} \Sigma(\mathrm{T};\mathcal{R})=\mathrm{T}\,\Sigma_1(\mathrm{T};\mathcal{R})\lim\limits_{\mathrm{T}\to 0}(\mathrm{T}^{-1}\Sigma),\\ \dfrac{1}{q}\sqrt{\dfrac{\rho_0}{c_0}}=\varpi(\mathrm{T};\mathcal{R})\lim\limits_{\mathrm{T}\to 0}\left(\dfrac{1}{q}\sqrt{\dfrac{\rho_0}{c_0}}\right),\\ \mathcal{A}(\mathrm{T},\mathcal{R})=\varpi(\mathrm{T};\mathcal{R})\,\Sigma_1(\mathrm{T};\mathcal{R}), \end{cases}$$

moyennant quoi, en utilisant (15), mise sous la forme canonique de Burgers, et la formule classique de Whitham ([8]), on est conduit à la formule suivante, donnant la perturbation de pression dans la zone de bruit

$$(18)\qquad \frac{\Delta p}{\rho_0 c_0^2}=\mathrm{I}(\mathrm{T};\mathcal{R})\frac{x_1}{\Lambda(\mathrm{T};\mathcal{R})}\{1(x_1+\Lambda)-1(x_1-\Lambda)\}.$$

Ici $1(x_1)$ désigne la fonction échelon-unité et l'on a

$$(19)\qquad \begin{cases} \mathrm{I}=(\gamma+1)^{-\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}2^{-\frac{1}{4}}\mathcal{M}_a^{\frac{3}{4}}(\mathcal{M}_a^2-1)^{-\frac{1}{4}}\\ \qquad\times(\mathrm{K_F}(\mathcal{R})\mathcal{V}_e(\mathcal{R}))^{\frac{1}{2}}(l_a c_{0_a}\mathrm{T})^{-\frac{3}{4}}\dfrac{\mathrm{T}^{\frac{1}{4}}}{\mathcal{A}(\mathrm{T};\mathcal{R})}\left(\displaystyle\int_0^{\mathrm{T}}\frac{d\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1^{\frac{1}{2}}\mathcal{A}_1}\right)^{-\frac{1}{2}},\\ \Lambda=(\gamma+1)\,\mathrm{I}\,\mathcal{A}c_{0_a}\mathrm{T}\dfrac{1}{2\mathrm{T}^{\frac{1}{2}}}\displaystyle\int_0^{\mathrm{T}}\frac{d\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1^{\frac{1}{2}}\mathcal{A}_1}, \end{cases}$$

et l'on désigne par l_a la longueur de l'avion, par $\mathcal{M}_a$ le nombre de Mach de vol à l'instant de départ de l'onde, par c_{0_a} la célérité du son en l'emplacement occupé par l'avion au même instant; enfin, si $S_e(\xi; \mathcal{R})$ est la loi des aires des sections droites du fuselage équivalent à l'avion ([5]) pour le rayon $\mathcal{R}$, on a

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{V}_e &= \int_{-\infty}^{\infty} S_e\, d\xi, \\ K_F \mathcal{V}_e l_a^{-\frac{3}{2}} &= \operatorname*{Max}_{\xi_0} \int_{-\infty}^{\xi_0} \frac{\dfrac{\partial S_e(\xi; \mathcal{R})}{\partial \xi}}{\sqrt{\xi_0 - \xi}}\, d\xi. \end{aligned}\right.$$

Cette solution, qui a été aussi obtenue par Rijov ([7]) à partir de l'équation de Goubkin, sera utilisée, dans une prochaine publication, comme point de départ pour l'étude du bruit sur une surface caustique où $\mathcal{A}$ s'annule.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) M. P. Friedman et coll., *A. I. A. A. J.*, 1, n° 6, 1963, p. 1327.
([2]) K. E. Goubkin, *P. M. N.*, 22, n° 4, 1958, p. 561.
([3]) J.-P. Guiraud, *I. C. A. S.*, III, Preprint 48, 1962; aussi *Spartan Books*, 1964.
([4]) J.-P. Guiraud, Publication O. N. E. R. A. (à paraître en 1964).
([5]) W. D. Hayes, *Cal. Tech. Thesis*, 1947; Tech. report, Amer. Aviat. Inc., n° AL 222.
([6]) M. J. Lighthil, *The G. I. Taylor Anniversaray-Volume*, Cambridge monographs, 1956.
([7]) O. S. Rijov, *A. I. A. A. J.*, 1, n° 12, 1963, p. 2611.
([8]) G. B. Whitham, *Comm. Pure Appl. Math.*, 5, n° 3, 1952.

HYDRAULIQUE. — *Principe d'une similitude à distorsion transversale pour l'étude des écoulements à surface libre.* Note (*) de MM. **Claude Thirriot** et **Jacques Carpentier**, transmise par M. Léopold Escande.

Parmi tous les groupes de similitude approchée hyperdistordue, la similitude fondée sur l'affinité des profils possède une large validité parce qu'elle conserve le nombre de Froude.

La théorie des caractéristiques et l'analyse dimensionnelle font apparaître le nombre de Froude comme paramètre essentiel dans les écoulements à surface libre, soient les notations :

H, tirant d'eau;
S, section mouillée;
B, largeur au miroir;
Q, débit;
V, vitesse des molécules fluides;
C, célérité des ondes superficielles;
$F = V/C$, nombre de Froude.

Considérons deux profils correspondant dans l'affinité orthogonale de module a.

Le nombre de Froude ne sera pas modifié par la transformation à condition de considérer le nouveau débit Q_e dit débit équivalent tel que

$$\mathcal{F} = \frac{Q}{\sqrt{g\frac{S^3}{B}}} = \frac{Q_e}{\sqrt{g\frac{a^3 S^3}{B}}}, \qquad \text{soit} \quad Q_e = Q a^{\frac{3}{2}}.$$

La similitude des pertes de charge peut être obtenue avec une bonne approximation sur une assez large plage de tirants d'eau. Dans ce but, en admettant aussi une distorsion longitudinale, on assurera l'identité des pertes de charge pour H_{0p} et H_{0m} tirants d'eau homologues sur le prototype et sur le modèle pris comme référence.

Admettons que la loi de perte de charge soit représentée par une formule monome du type de

$$J = \frac{V^2}{C^2 \mathcal{R}^n},$$

C est un coefficient caractéristique.

La condition de similitude distordue impose

$$\frac{J_{0p}}{I_p} = \frac{J_{0m}}{I_m} \qquad \text{ou} \qquad \frac{Q_p}{I^{\frac{1}{2}} C_p \left(S\mathcal{R}^{\frac{n}{2}}\right)_{H_{0p}}} = \frac{Q_m}{I^{\frac{1}{2}} C_m \left(S\mathcal{R}^{\frac{n}{2}}\right)_{H_{0m}}}.$$

Le rapport Q_m/Q_p est fixé par la condition de conservation du nombre de Froude à partir de l'écoulement affine correspondant à l'écoulement sur

le prototype. Soit B_0 une longueur horizontale de référence du profil (par exemple, la largeur au radier).

Il vient

$$\frac{Q_m}{Q_e} = \left(\frac{B_{0m}}{B_{0p}}\right)^{\frac{5}{2}}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{Q_m}{Q_p} = a^{\frac{3}{2}}\left(\frac{B_{0m}}{B_{0p}}\right)^{\frac{5}{2}}.$$

Supposons qu'il existe une forme de profil de référence par rapport à laquelle on définit des affinités $1/n_p$ et $1/n_m$ qui transforme le profil réduit de référence respectivement en profil de prototype et en profil modèle.

Le module a est alors défini par $a = n_p/n_m$.

La condition de similitude de pertes de charge s'écrit

$$\frac{n^{\frac{3}{2}} I^{\frac{1}{2}} C\left(S \mathcal{R}^{\frac{n}{2}}\right) H_0}{B_0^{\frac{5}{2}}} = \text{Cte}.$$

Le produit $S\mathcal{R}^{n/2}$ est analogue à la grandeur appelée débitante par Bakhmeteff.

Utilisons les variables réduites

$$\sigma = \frac{S}{B_0^2}, \qquad h = \frac{H}{B_0} \qquad \text{et} \qquad r = \frac{\mathcal{R}}{B_0}.$$

Désignons par débitance réduite la fonction $d = \sigma r^{n/2}$ du tirant d'eau réduit h.

La condition de similitude s'écrit alors

$$n_p^3 I_p C_p^2 B_{0p}^{n-1} [d(h_{0p})]^2 = n_m^3 I_m C_m^2 B_{0m}^{n-1} [d(h_{0m})]^2.$$

Cette transformation par affinité pourra être utilisée avec intérêt dans le cas de sections elliptiques, paraboliques et trapézoïdales. Pour le profil trapézoïdal, $n = m$ fruit des berges.

Pour faciliter le calcul, nous avons construit des tables et abaques donnant la valeur de la fonction débitance réduite d par simple lecture. Ces abaques permettent aussi d'apprécier la plage de validité de la similitude autour du point de référence.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse.*)

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *La notion de contact dans les engrenages lubrifiés.* Note (*) de M. **Maurice Godet**, transmise par M. René Thiry.

L'étude de la lubrification des engrenages est facilitée si l'on introduit la notion de *contact* et si l'on considère les conditions *induites* et *forcées* qui agissent au point de contact.

Devant l'opposition qui existe entre les résultats théoriques obtenus d'une part, à partie de considérations hydrodynamiques ([1]), et d'autre part de considérations thermiques ([2]) pour expliquer le comportement des engrenages, il est nécessaire de rechercher, pour commencer, les conditions qui permettent d'étudier la lubrification des engrenages dans son aspect le plus simple.

Théorie du contact. — *a. Introduction.* — La cinématique de l'engrenage cylindrique droit est établie depuis longtemps : connaissant la vitesse de rotation d'une des roues, on sait calculer la vitesse de glissement et le glissement spécifique; connaissant la charge et la vitesse, on peut calculer le temps de contact et la pression. Dans des conditions normales, pendant un temps relativement court (l'espace d'un tour de l'arbre moteur par exemple), la charge et la vitesse angulaire changent peu. Toutefois, en l'espace de quelques microsecondes, la pression peut passer de 0 à 30 000 kg/cm^2; en quelques millisecondes, la vitesse de glissement va de zéro à plusieurs milliers de mètres à la minute et le glissement spécifique varie entre -2 et 8. Tous ces changements se produisent pendant le cycle de travail d'une dent. De plus, une particule d'huile qui est d'abord projetée sur les dents, ensuite entraînée dans l'engrenage pour n'y résider que pendant quelques microsecondes (temps de contact), ne réagit qu'en fonction des conditions qui existent pendant ces quelques microsecondes. Ces conditions sont très précises et très différentes de celles qui existent quelques instants plus tard et auxquelles une autre particule de la même huile sera soumise.

Nous en venons donc à la considération directe du contact et des conditions qui existent au point de contact pendant le temps de contact. Un engrenage aura donc un nombre infini de conditions de contact pendant le cycle de travail d'une dent.

b. Les conditions de contact. — On peut différencier deux types de conditions de contact. D'abord, les *conditions imposées* qui sont définies par l'expérimentateur, par exemple, la charge et la vitesse. Ensuite, les *conditions induites* qui échappent au contrôle de l'expérimentateur, à savoir les contraintes (tensions ou compressions tangentes ou perpendiculaires à la surface), la température au point de contact, l'épaisseur de la pellicule d'huile, le taux de cisaillement, etc. *Le lubrifiant ne subissant que les*

conditions induites n'agira qu'en fonction d'elles. C'est donc vers la mesure et la compréhension des conditions induites que tout travail doit être orienté.

L'étude des conditions induites ne sera plus nécessaire lorsqu'il sera possible d'établir une correspondance unique entre les conditions imposées et les conditions induites. Malheureusement, nous sommes très loin du but.

c. Le contact dans les engrenages. — Nous avons vu qu'un engrenage en mouvement comporte un nombre infini de contacts qui, *théoriquement*, pourraient être isolés et définis. Une fois isolé et défini, chaque contact pourrait être recréé et étudié séparément dans une machine de laboratoire. Recréer un contact suppose qu'on ait au préalable, défini ce qu'on entend par « contacts équivalents ». *Nous appellerons « contacts équivalents » deux contacts qui ont les mêmes conditions induites.*

En fait, on a vu que les conditions induites échappent souvent au calcul et aux mesures expérimentales. Il n'est donc pas encore possible de définir un contact uniquement en fonction des conditions induites. On est alors amené à le définir en fonction de conditions connues (induites ou/et imposées) choisies de façon à obtenir, au laboratoire, un contact le plus proche possible du « contact équivalent ».

Dans ce but, quatre conditions ont été choisies pour définir un contact, deux conditions induites (pression de Hertz et temps de contact) et deux conditions imposées (vitesse de glissement et glissement spécifique). Ces quatre variables ont été calculées pour un système d'engrenages donné et pour les machines à galets existantes (types S. A. E. et autres). L'analyse a prouvé qu'il était impossible avec ces machines à galets d'égaler simultanément plus de deux des quatre variables calculées pour les engrenages. On en conclut que les machines à galets (types S. A. E. et autres) ne donnent pas de « contacts équivalents ». Cela pourrait expliquer la divergence bien connue des résultats fournis par les machines à galets et les engrenages. A ce stade, il s'agissait de savoir si l'impossibilité d'obtenir un « contact équivalent » tenait aux propriétés des galets (ou cylindres) ou à la configuration des machines employées. Pour répondre à cette question, les équations exprimant les quatre conditions de contact obtenues dans le cas des engrenages ont été égalées à celles obtenues dans le cas de deux galets. Dans ce système d'équations, les inconnues sont les diamètres et les vitesses des deux galets et la charge à laquelle les galets sont soumis. Les résultats montrent que, pour chaque condition de contact des engrenages, il y a une infinité de solutions donnant un « contact équivalent » avec deux galets. Pour l'application pratique, le choix de la solution dépend essentiellement de considérations mécaniques touchant à la machine.

Machines a galets. — Nous venons de voir qu'il est possible d'obtenir avec deux galets de diamètres et de vitesses variables, capables de

supporter des charges différentes, des « contacts équivalents » à ceux qui existent dans les engrenages. Une machine, capable d'entraîner ces deux galets (machines à galets) comporterait nécessairement deux axes de distance variable entraînés indépendamment par des moteurs à vitesse variable.

Éventuellement, les diverses techniques de mesure de conditions induites telles que l'épaisseur des films et la température pourraient être adaptées à cette machine. D'autre part, l'usure instantanée serait mesurée au moyen d'isotopes. Une machine telle que celle qui vient d'être décrite nous permettrait de réaliser simultanément et dans des conditions très contrôlées la mesure de conditions induites correspondant à des conditions forcées connues.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) MARTIN, *Engineering*, 102, 1916, p. 119-121.

(2) H. BLOK, *Les températures de surface dans les conditions de graissage sous pressions extrêmes* (*IIe Congrès mondial du Pétrole*, Paris, 1937).

(*Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon
Villeurbanne, Rhône.*)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur le mouvement du satellite d'une planète à excentricité et à inclinaison quelconques.* Note (*) de M. **Jean Kovalevsky**, présentée par M. Pierre Tardi.

Étude analytique de l'allure à long terme du mouvement d'un satellite d'une planète perturbé par le Soleil. On suppose que le rapport des moyens mouvements est petit, mais aucune hypothèse sur l'excentricité ou l'inclinaison n'est faite. On trouve deux classes de mouvements : une classe circulatoire pour laquelle le périastre tourne autour de la planète et une classe oscillatoire pour laquelle le périastre oscille autour du point de latitude maximale.

Dans le problème principal de la théorie du mouvement d'un satellite autour d'une planète, on suppose que la planète a un mouvement elliptique autour du Soleil. Delaunay [1] en a donné une solution littérale approchée en faisant l'hypothèse que l'inclinaison moyenne i et l'excentricité moyenne e du satellite sont petites. Il supposait également que l'excentricité e' de l'orbite de la planète et le rapport $m = n'/n$ des moyens mouvements sont des quantités petites.

Récemment, Hori [2] a montré qu'on pouvait résoudre ce problème par la méthode de von Zeipel. En particulier, il est possible d'éliminer les anomalies moyennes sans faire d'autre hypothèse sur e et i que $e < 1$. Il est toujours nécessaire de développer suivant les puissances de m.

Après avoir effectué cette élimination, on obtient un nouveau système de variables canoniques que nous appellerons L, G, H et K. Les variables conjuguées sont l, g, h et $k = l'$. Elles diffèrent des variables de Delaunay par des termes à courte et moyenne périodes d'amplitudes faibles.

Avec les hypothèses de Delaunay, on constate sur ces expressions que, par rapport à un nœud, le périastre a un mouvement de révolution défini par une fonction linéaire du temps auquel se superposent des oscillations périodiques de périodes comparables. Nous appellerons ce type de mouvement, *mouvement circulatoire.* Nous allons montrer qu'un autre type de mouvement peut se présenter si l'on ne suppose plus que e et i sont petits.

Nous avons effectué les premières approximations de l'élimination des termes à courte et moyenne périodes. La fonction génératrice du changement de variables s'écrit en termes finis à condition de l'exprimer en fonction des anomalies excentrique et vraie au lieu de l'anomalie moyenne.

A ce stade, les équations du mouvement s'écrivent :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{dL}{dt} = \dfrac{\partial F}{\partial l}, & \dfrac{dG}{dt} = \dfrac{\partial F}{\partial g}, & \dfrac{dH}{dt} = \dfrac{\partial F}{\partial h}, & \dfrac{dK}{dt} = \dfrac{\partial F}{\partial k}; \\ \dfrac{dl}{dt} = -\dfrac{\partial F}{\partial L}, & \dfrac{dg}{dt} = -\dfrac{\partial F}{\partial G}, & \dfrac{dh}{dt} = -\dfrac{\partial F}{\partial H}, & \dfrac{dk}{dt} = -\dfrac{\partial F}{\partial K}. \end{cases}$$

Considérant $m = n'/n$ comme une quantité petite et négligeant m^4 et e' devant 1, on obtient pour F l'expression suivante :

$$F = \frac{\mu^2}{2L^2} - n'K + \frac{n'^2}{n}\frac{L}{16}\left[\left(15\frac{H^2}{G^2} - 9\frac{H^2}{L^2} + 3\frac{G^2}{L^2} - 5\right) + 15\left(1 - \frac{H^2}{G^2}\right)\left(1 - \frac{G^2}{L^2}\right)\cos 2g\right]$$
$$+ \frac{n'^3}{n^2}\frac{H}{128}\left[\left(135\frac{H^2}{G^2} - 153\frac{H^2}{L^2} - 297\frac{G^2}{L^2} + 315\right) + 135\left(1 - \frac{H^2}{G^2}\right)\left(1 - \frac{G^2}{L^2}\right)\cos 2g\right]$$
$$= \frac{\mu^2}{2L^2} - n'K + A + B\cos 2g,$$

n est lié à L par la formule $nL^3 = \mu^2$.

Les intégrales premières sont :

$$L = L_0; \qquad H = H_0; \qquad K = K_0 \qquad \text{et} \qquad A + B\cos 2g = D_0,$$

où L_0, H_0, K_0 et D_0 désignent des constantes. Le système (1) se réduit à

$$\frac{dG}{dt} = \pm 2\sqrt{(B + A - D_0)(B - A + D_0)}.$$

Posons $x = G/L_0$, $x' = x^2$, $y = H_0/L_0$ et $d = 16nD_0/n'^2L_0$. On obtient, en intégrant cette équation,

$$(2) \qquad t - t_0 = \int_{x'_0}^{x'} \frac{4n\,dx'}{\pm n'^2\sqrt{\alpha + \beta x' + \gamma x'^2 + \delta x'^3}} = I(x'_0, x')$$

où la quantité sous le radical se met sous la forme du produit d'un trinome du second degré en x', T, par un binome du premier degré en x', Q,

$$T = x'^2\left(18 - \frac{81}{4}my\right) + x'\left(d - 20 + \frac{45}{2}my - 24y^2 - 36my^3\right) + \left(30y^2 + \frac{135}{4}my^3\right),$$
$$Q = x'(12 + 54my) - \left(d + 10 + \frac{225}{4}my\right) - 6y^2 + \frac{9}{4}my^3.$$

La solution s'écrit à l'aide de la fonction elliptique de Weierstrass, $\wp$:

$$x' = \frac{G^2}{L_0^2} = \frac{-\gamma}{3\delta} + \frac{1}{\delta^{\frac{1}{3}}}\wp\left[\frac{n'^2\delta^{\frac{1}{3}}}{8n}(t - t_0), g_2, g_3\right],$$

où g_2 et g_3 dépendent des valeurs attribuées aux constantes :

$$g_2 = \frac{1}{\delta^{\frac{1}{3}}}\left(\frac{4\gamma^2}{3\delta} - 4\beta\right); \qquad g_3 = -\frac{8\gamma^3}{27\delta^2} + \frac{4\beta\gamma}{3\delta} - 4\alpha.$$

Enfin, g, l'argument de latitude du périastre, est donné par

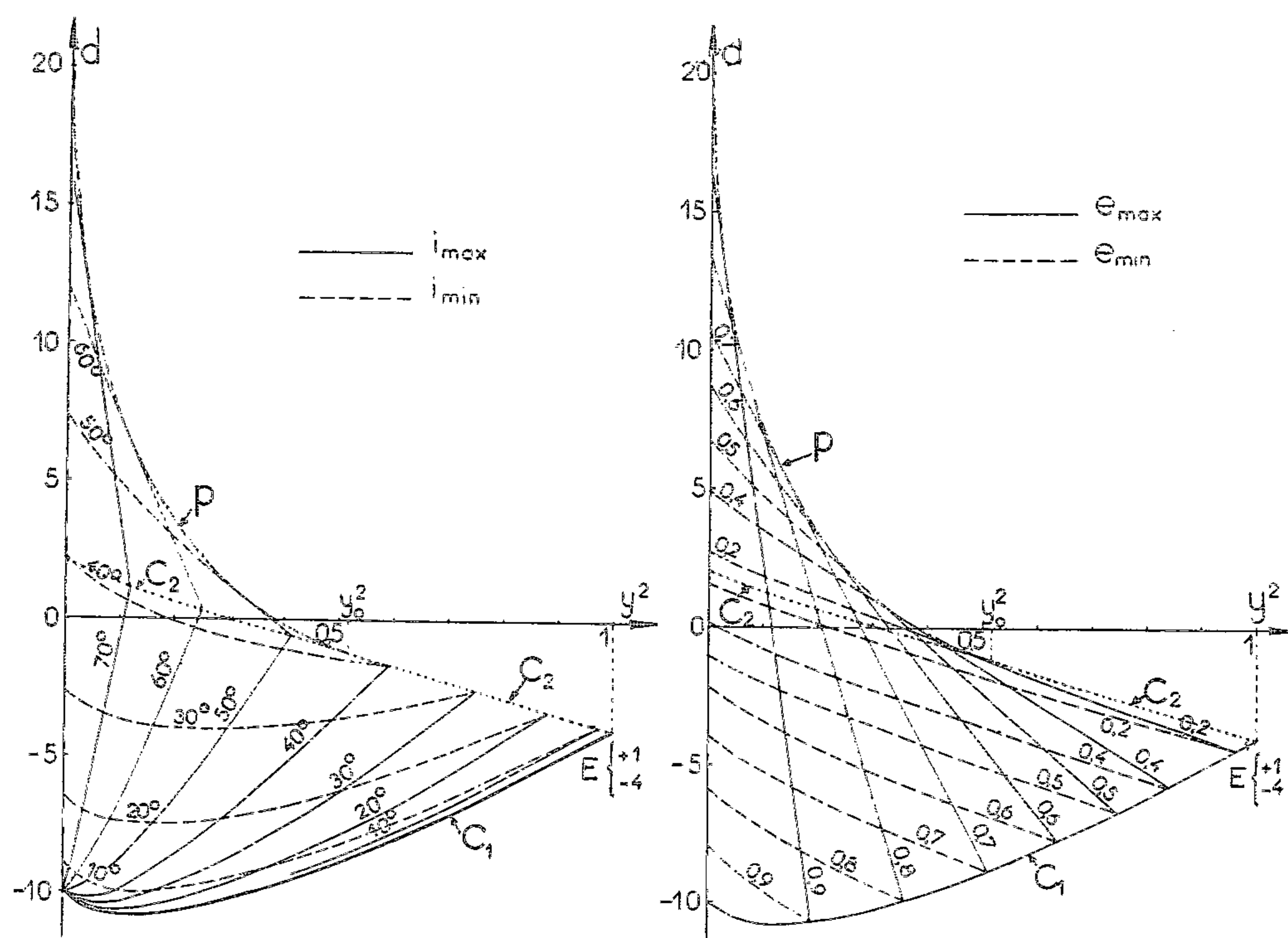
$$(3) \qquad A + B\cos 2g = D_0.$$

Discussion. — Les valeurs possibles de x' doivent rendre le produit TQ positif. Elles sont comprises entre les deux racines inférieures de ce produit.

C'est à l'intérieur de cet intervalle fermé que varient les bornes de l'intégrale (2), le signe du radical changeant à chaque passage aux extrémités de l'intervalle.

Appelons x'_1 l'unique racine de $Q = 0$; comme Q est proportionnel à $(B + A - D_0)$, l'équation (3) entraîne que $x' = x'_1$ est équivalent à $\cos 2g = +1$.

De même, T est proportionnel à $(B - A + D_0)$. Si l'on appelle x'_2 et x'_3 respectivement la plus petite et la plus grande racine de $T = 0$, on déduit que $x' = x'_2$ ou $x' = x'_3$ sont équivalents à $\cos 2g = -1$.



Limites des domaines des deux classes de mouvement et courbes d'égales valeurs extrêmes atteintes par l'excentricité et l'inclinaison pour $m = 0, 10$.

Dans le plan représentant les variations des conditions initiales d et y^2, le mouvement est permis à condition que les conditions suivantes soient remplies :

a. Les points représentatifs doivent être situés au-dessus de la courbe C_1 d'équation

$$4d = (24 + 225my)y^2 - (40 + 225my)$$

(cette condition exprime que $x' \geqq y^2$).

b. Lorsque $0 \leqq y^2 \leqq y_0^2$ tel que

$$(40 + 45my_0)y_0^2 - 24 + 27my_0 = 0,$$

les points représentatifs doivent être situés en dessous de la courbe P dont l'équation est obtenue en annulant le discriminant de $T = 0$.

c. Lorsque $y_0^2 \leq y^2 \leq 1$, les points représentatifs doivent être situés en-dessous de la courbe C_2 d'équation

$$4d = 8 - 9my - y^2(24 - 9my).$$

La région fermée ainsi définie, qui contient la représentation de toutes les solutions possibles, est divisée en deux domaines par la courbe C_2 (*fig.* 1).

1° En dessous de C_2, on a $x'_2 \leq x'_1 < 1 < x'_3$. Les bornes extrêmes des limites de l'intégrale (2) sont x'_2 et x'_3 correspondant respectivement à $\cos 2g = -1$ et $+1$. La variable g pouvant prendre toutes les valeurs, il y a rotation du périastre. Ce *mouvement circulatoire* est celui qui correspond aux points, voisins du point E de la figure, qui répondent aux hypothèses de Delaunay. Sa période est $4\,I(x'_2, x'_1)$.

2° Au-dessus de C_2, on a $x'_2 \leq x'_3 < 1 < x'_1$. Les bornes extrêmes des limites de l'intégrale (2) sont x'_2 et x'_3 et correspondent toutes deux à $\cos 2g = -1$. Dans cet intervalle, on ne peut pas avoir $\cos 2g = +1$. Le périastre ne peut pas prendre toutes les positions par rapport aux nœuds. Ce *mouvement oscillatoire* est donc caractérisé par une libration du périastre autour d'un des points de latitude maximale (en valeur absolue). Sa période est $2\,I(x'_2, x'_3)$.

3° Sur la courbe C_2, le mouvement du périastre est asymptotique : il tend vers un des nœuds en un temps infini.

Pendant que le périastre se déplace ainsi, les éléments de l'orbite subissent de fortes perturbations ayant la même période. La figure 1 montre, à titre d'exemple, les valeurs extrêmes atteintes par l'excentricité et l'inclinaison du satellite en fonction des quantités y^2 et d.

Remarquons que, si m tend vers zéro, toutes les courbes $e_{\min}$, $e_{\max}$, $i_{\min}$, $i_{\max}$, C_1 et C_2 deviennent des segments de droite, tandis que P est une parabole. D'autre part, si l'on tient compte des termes d'ordre supérieur en m, ces courbes deviennent plus compliquées tout en conservant les mêmes propriétés et la même allure.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) CH. DELAUNAY, *Mém. Acad. Sc.*, 28, 1860 et 29, 1867.

(2) G. HORI, *Astron. J.*, 68, 1963, p. 125.

(*Bureau des Longitudes, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude photométrique de la région centrale de la Galaxie.* Note (*) de M. **Agop Terzan**, transmise par M. Jean Dufay.

Les isophotes de la région centrale de la Galaxie, tracés pour trois couleurs différentes, sur des clichés à grand champ, conduisent à évaluer à 5,00 magnitudes l'absorption photographique devant l'amas O. H. P. n° 1, d'où l'on tire la distance 10,5 kpc, qui est sensiblement celle du centre galactique.

1. L'étude des variables trouvées autour de l'amas globulaire O.H.P. n° 1 m'a conduit récemment à évaluer 11,0 kpc sa distance au centre galactique [1], au lieu de 8,3 kpc, valeur donnée antérieurement par J. Dufay [2]. Cette dernière avait été obtenue : 1° en supposant identique, avant toute absorption, la brillance du grand nuage stellaire A du Sagittaire et celle du nuage B décelé dans le proche infrarouge qui font partie d'un même ensemble; 2° en évaluant à 5 5 magnitudes l'absorption photographique moyenne devant le nuage B.

Mais les photographies montrent des différences locales d'absorption très notables devant chacun des deux nuages stellaires. J'ai donc cherché à préciser la valeur de l'absorption devant l'amas O. H. P. n° 1. Les isophotes donnés par A. A. Kaliniak, W. J. Krassovsky et B. Nikonov [3] pour la seule longueur d'onde 0,98 μ, au moyen d'un convertisseur d'images électronique, ont été tracés à trop petite échelle (objectif de 6 cm de longueur focale) pour permettre une étude assez détaillée. J'ai donc repris, à cet effet, la mesure photométrique des clichés obtenus en trois couleurs (0,445, 0,650 et 0,830 μ) par J. Dufay, J. H. Bigay et P. Berthier [4] avec un objectif de 16 cm de focale, ouvert a F/2, où les nuages ne sont pas résolus en étoiles. Le champ étudié à 10° environ de diamètre et contient les deux nuages A et B, séparés par la bande sombre C, où l'absorption est beaucoup plus grande. Chaque plaque porte un étalonnage photométrique obtenu avec un sensitomètre à tubes et le filtre servant à la photographie stellaire.

2. Les clichés correspondant aux longueurs d'ondes 0,445 et 0,650 μ sont mesurés avec un photomètre photoélectrique à iris (Sartorius) et le cliché infrarouge (0,830 μ), plus dense, avec le microphotomètre visuel de Fabry et Buisson. L'étude de chaque plaque comprend la mesure de la densité optique de 680 petites plages environ, de même diamètre, réparties suivant un quadrillage de 1 mm de côté (0°,36), en évitant les étoiles brillantes. Elle est limitée au cercle où la coma est insensible et où la correction de distance au centre peut être négligée.

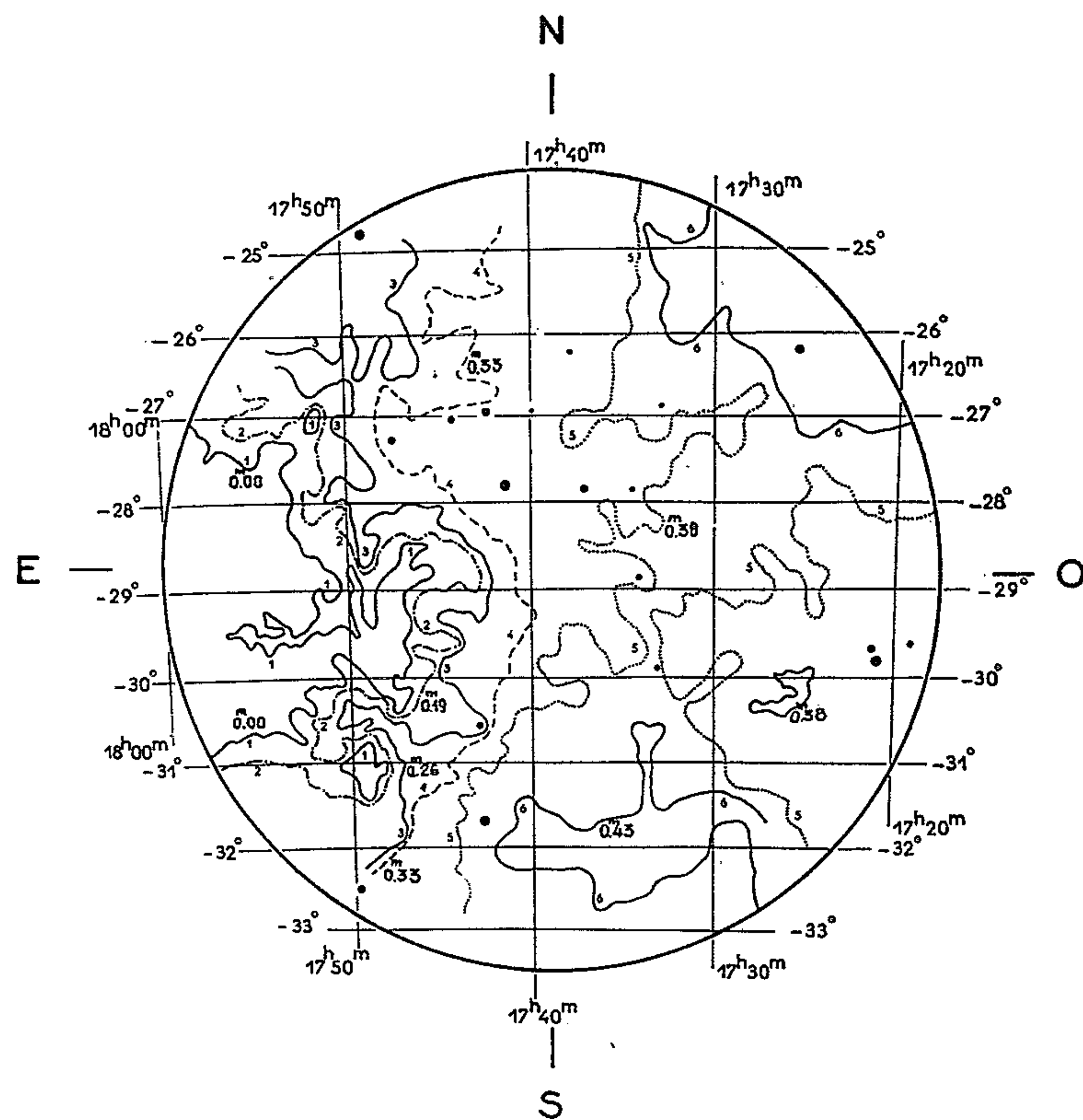


Fig. 1. — Isophotes en lumière bleue.

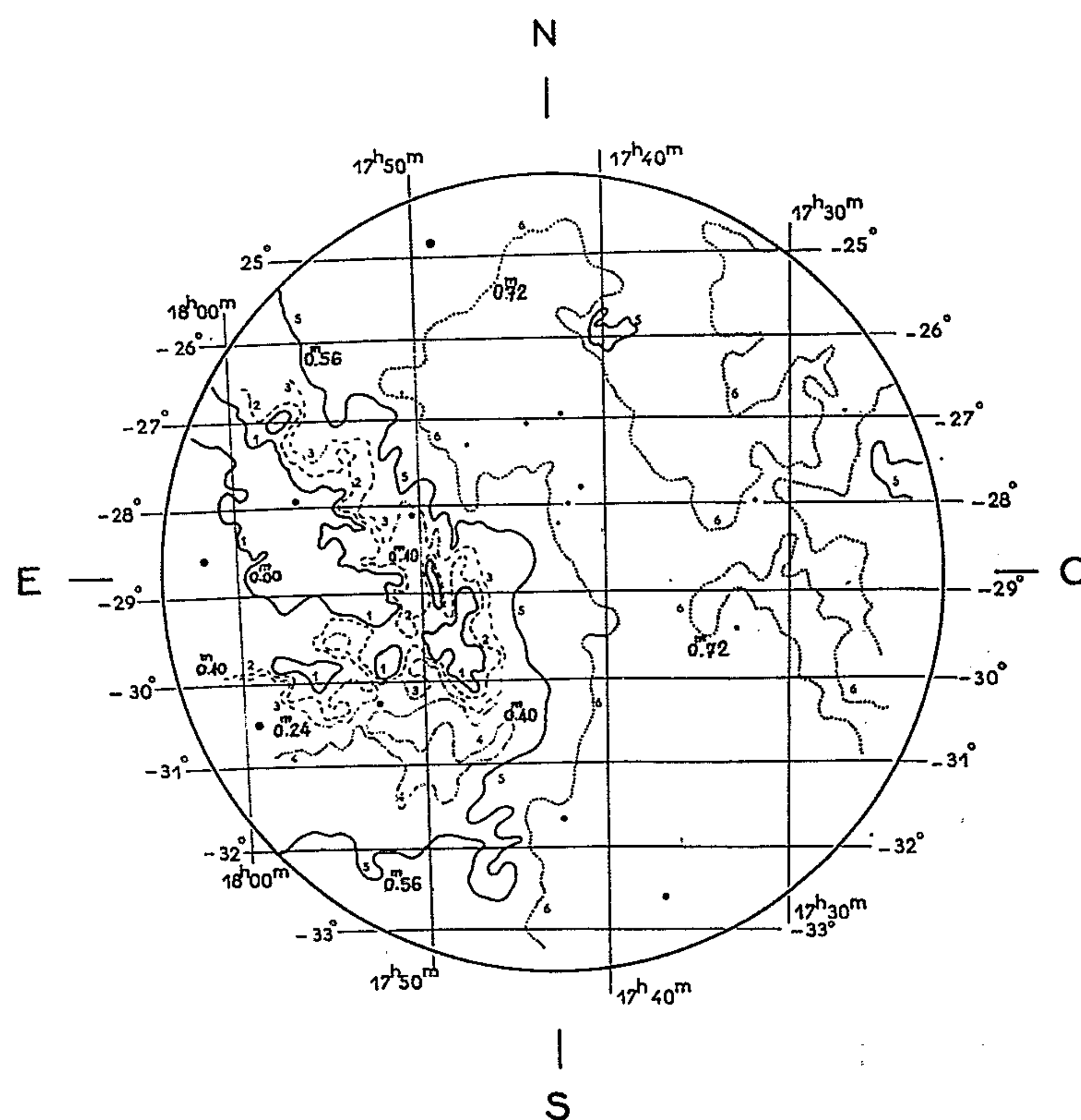


Fig. 2. — Isophotes en lumière rouge.

Les courbes d'égale densité, sont représentées (*fig.* 1, 2 et 3) pour les trois radiations choisies et les valeurs données en magnitude indiquent, à une constante arbitraire près, les brillances relatives.

Le point zéro de l'échelle correspond à la zone la plus brillante du champ et la différence de magnitude, signalée le long des courbes, tout en croissant des régions brillantes vers les régions sombres, diffère d'une longueur d'onde à l'autre.

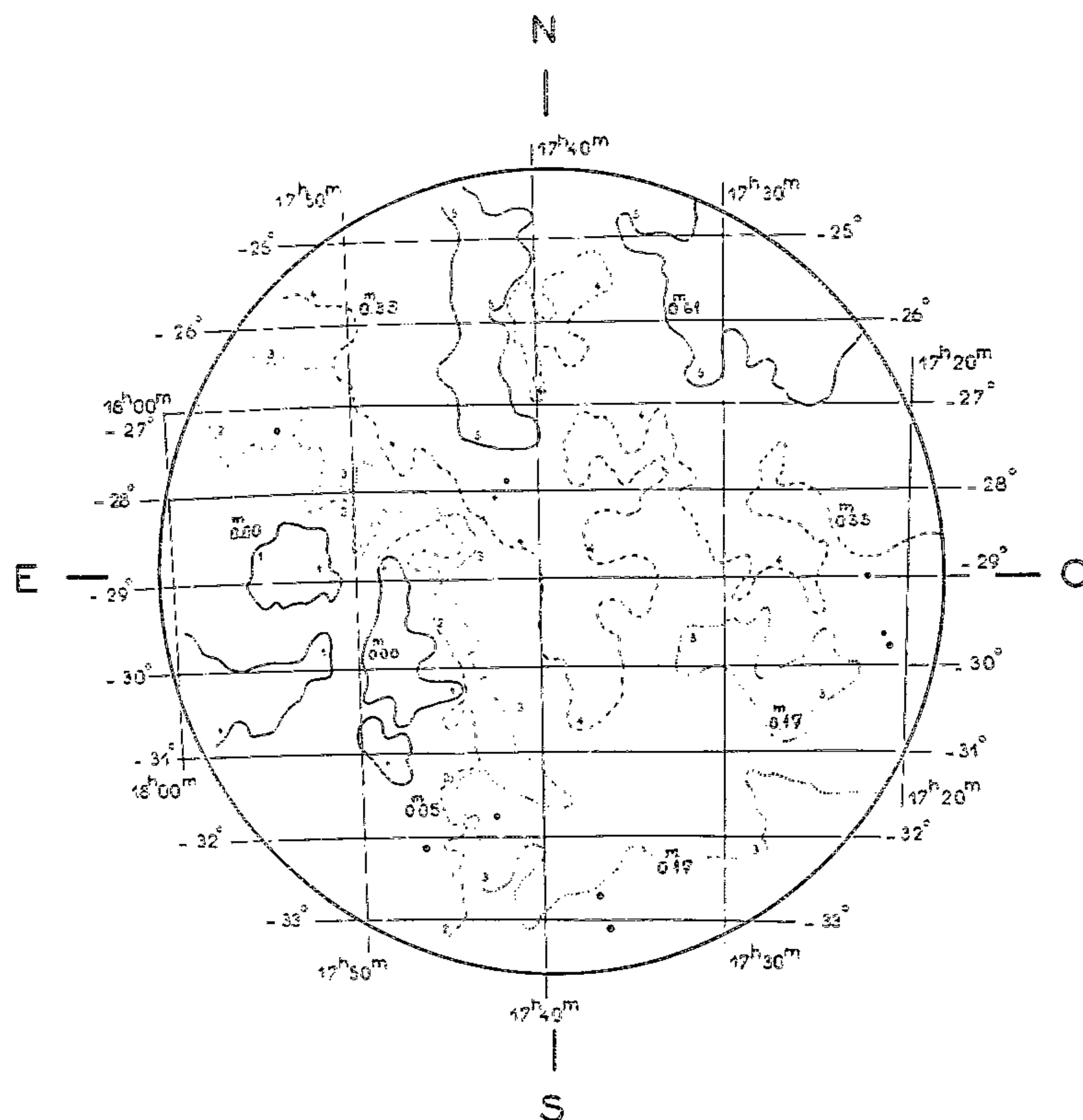


Fig. 3. — Isophotes en lumière infrarouge.

Il résulte de ces mesures que l'amas O. H. P. n° 1 se trouve dans une région relativement transparente du nuage B, où l'absorption photographique est inférieure de 0,10 à 0,20 magnitude à sa valeur moyenne.

La figure 4, construite à partir des isophotes, représente, pour les radiations 4 450, 6 560 et 8 300 Å les variations locales de la brillance aux déclinaisons — 29°, — 30° et — 31°, entre les ascensions droites 17 h 20 m et 18 h 00 m.

En admettant encore que les deux nuages avaient initialement même brillance et que celle de la région C provient uniquement de la luminosité de la haute atmosphère, on trouve suivant la méthode de calcul de J. Dufay [2] que l'absorption photographique devant l'amas O.H.P. n° 1 ($\delta = -29°57'$) excède de 2,85 magnitudes la valeur correspondant à l'amas globulaire N. G. C. 6 522 étudié par W. Baade ($\delta = -30°04'$).

Celle-ci peut être évaluée à 2,15 m_{pg}, car les déterminations récentes sont comprises entre 2,10 et 2,20 m_{pg}, d'où, devant le premier amas, l'absorption

$$A = 2,15 + 2,85 = 5,00 m_{pg}.$$

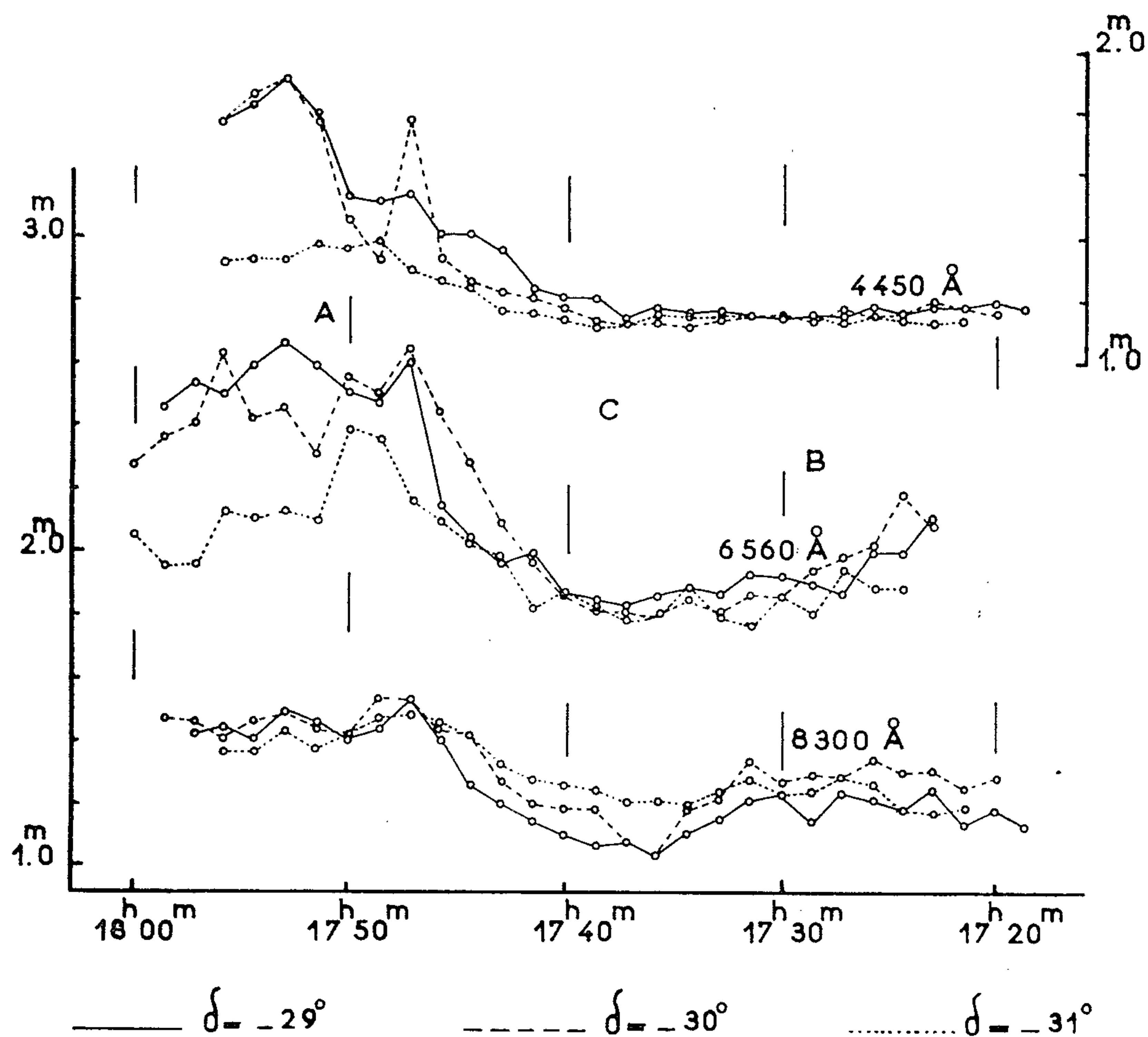


Fig. 4.

En admettant comme magnitude absolue moyenne des plus brillantes étoiles ($\overline{m}_{pg} = 19,00$) de l'amas, assimilées à des géantes rouges de la population II, $\overline{M}_{pg} = -1,1$ on trouve le module de distance

$$5 \log r - 5 = m - M - A = 15,5,$$

d'où la distance

$$r = 10,5\ kpc,$$

qui ne se diffère que de 0,5 kpc de celle obtenue par l'étude des variables du centre galactique.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 456.

(2) *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 457; *Vistas in Astronomy*, London, 2, 1956, p. 1539.

(3) *C. R. (Doklady) Acad. Sc. U. S. S. R.*, 66, n° 1, 1949, p. 25; *Izvestia Observatoire de Crimée*, 6, 1950, p. 119.

(4) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 120.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Conditions expérimentales en lesquelles la conductibilité des liquides isolants, à hétérocharges, se manifeste conforme à la loi d'Ohm (champs moyens inférieurs à* 2 kV/cm). Note (*) de M. **Robert Guizonnier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Une tension continue V est appliquée, entre électrodes plongeant dans le liquide isolant, juste le temps nécessaire pour effectuer la mesure du courant i_0. Si le liquide est suffisamment desséché, par exemple par séjour prolongé dans une atmosphère en contact avec de l'anhydride phosphorique, la relation $i_0 = f(V)$ est traduite par une courbe ayant l'allure de la courbe 1 de la figure jointe à cette Note. Cette courbe a été obtenue, dans le cas du benzène, électrodes en platine, 4×2 cm, distantes de 4 mm.

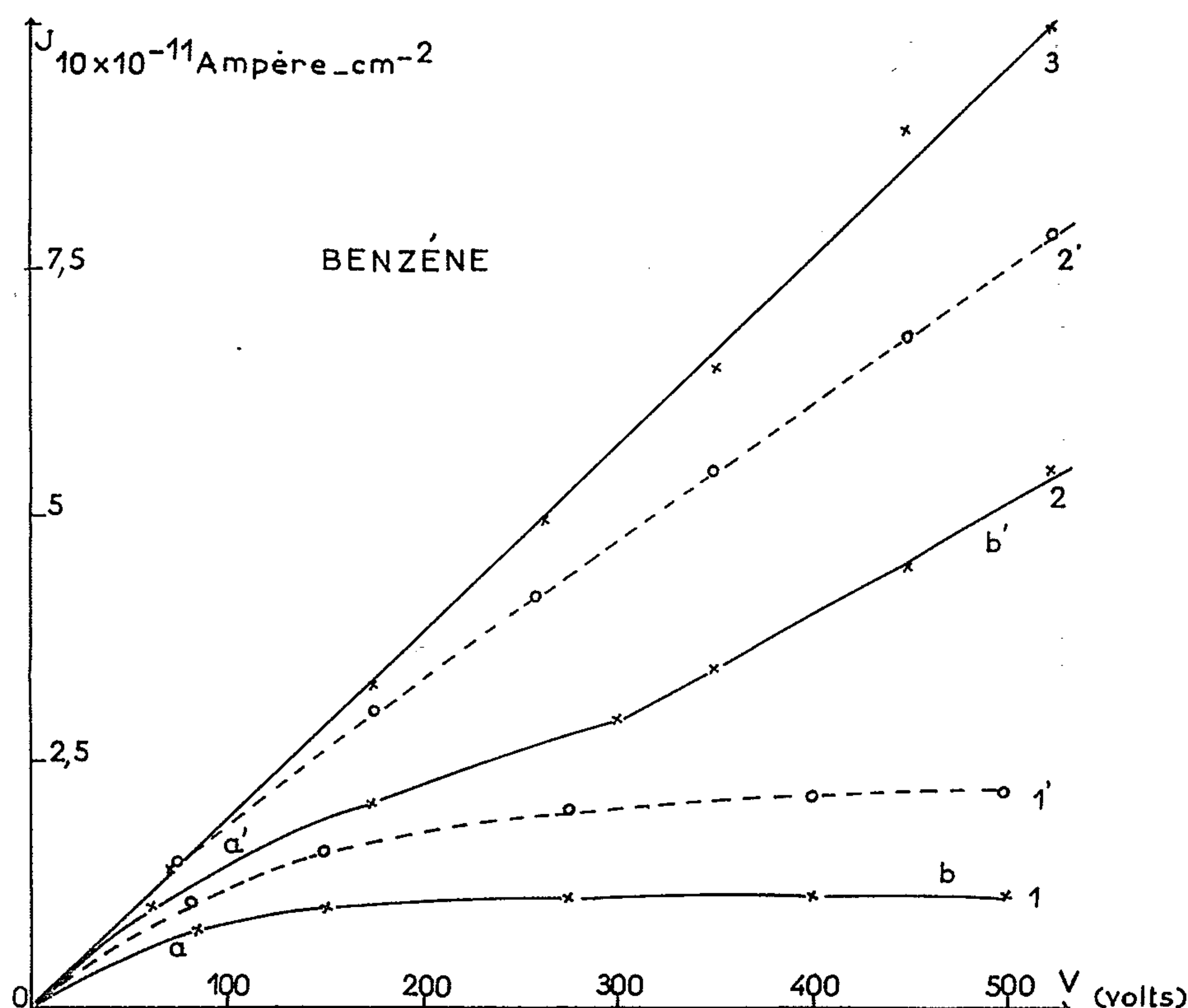
Le même liquide, étant humidifié par maintien dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, conduit à une relation $i_0 = f(V)$, à laquelle correspond une courbe analogue à la courbe 2 obtenue à partir du benzène humidifié qui, étant sec, a conduit à la courbe 1.

En déplaçant activement, avant chaque mesure, les électrodes dans le liquide, on est conduit, à la place des courbes 1 et 2, respectivement, aux courbes 1' et 2' qui tendent plus ou moins à se rapprocher de la loi d'Ohm. Les électrodes étant maintenues en place, si l'on produit entre les électrodes, parallèlement à ces dernières, constamment un déplacement de liquide isolant (vitesse de l'ordre de 2 cm/mn), les résultats obtenus sont alors conformes à la loi d'Ohm : la relation $i_0 = f(V)$ et la répartition des potentiels entre électrodes sont linéaires. De telles expériences ont été effectuées, très nombreuses, à partir de produits purs pour analyses : benzène, hexane, tétrachlorure de carbone et d'échantillons d'éther de pétrole, d'huile pour transformateurs, secs ou humides, sous des tensions de 100 à 1000 V, également en remplaçant les électrodes de platine par des électrodes de cuivre nickelé.

Dans le cas d'électrodes de platine si, avant chaque mesure, on fait rougir les électrodes, on retrouve encore la loi d'Ohm (courbe 3, obtenue à partir du benzène qui a conduit aux courbes 2 et 2'). Cependant, en ces conditions, lorsque la tension dépasse 6 à 700 V, on obtient souvent des valeurs de courant légèrement trop faibles et, au-dessous d'une centaine de volts, les phénomènes deviennent plus complexes et font l'objet d'études en cours.

Interprétation. — On sait que, si l'on applique, entre électrodes plongeant dans un liquide isolant, pendant un certain temps, une tension continue, il se forme auprès de chaque électrode, une couche de particules de signe opposé à celui de cette électrode. De ce fait, à l'intérieur du liquide, entre ces couches, il se manifeste un champ moyen beaucoup plus faible que le champ moyen entre électrodes.

Lorsque le liquide et les électrodes étant immobiles, nous effectuons des mesures d'intensité, en fonction de tensions appliquées croissant d'une expérience à l'autre, tant que les tensions appliquées ne sont pas trop élevées, les couches auprès des électrodes ne se sont pas encore formées activement et on retrouve à peu près la loi d'Ohm : débuts O*a* et O*a'* des courbes 1 et 2. Mais quand, après l'application des premières tensions, on utilise une nouvelle différence de potentiel, les couches, à cause des mesures antérieures, ont déjà commencé à se former, en conséquence les courants mesurés sont plus faibles que ne l'exige la loi d'Ohm et d'autant



Densité de courant J en fonction de la tension appliquée V : 1, liquide sec; 2, même liquide humide; 1' et 2', électrodes agitées avant chaque mesure; 3, électrodes portées au rouge avant chaque mesure.

plus que les tensions sont élevées, portions *ab* et *a'b'* des courbes. La formation progressive d'une tension résiduelle [1] contribue aussi à abaisser l'intensité.

Quand on agite les électrodes avant chaque mesure, on évite partiellement la formation, devant chaque électrode, de la couche de particules de signe contraire à celui de cette électrode et la relation entre le courant et la tension appliquée tend à se rapprocher de la loi d'Ohm. Lorsqu'on déplace le liquide de façon continue entre les électrodes, on renouvelle efficacement, auprès de chaque électrode, les particules des deux signes,

ainsi on rend le liquide, du point de vue électrique, homogène et les résultats paraissent conformes à la loi d'Ohm. Il en est de même lorsque, entre deux mesures, on sort les électrodes du liquide pour les faire rougir; le fait de porter les lames à l'incandescence a pour but d'éliminer les traces de tension résiduelle, ce qui contribue encore à rendre linéaire la relation entre le courant et la tension appliquée.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) R. Guizonnier et P. Aguirre, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 294.

(Laboratoire d'Électrotechnique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde).

MAGNÉTISME. — *Absorption d'ultrasons et résistivité thermique au voisinage d'un point de transition ferromagnétique.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons exprimé, au voisinage d'un point de transition ferromagnétique de seconde espèce T_c, les corrélations de type $\langle S_z^2(\vec{R}) S_z^2(o) \rangle - \langle S_z^2 \rangle^2$ qui interviennent directement dans la diffusion magnétique des phonons, dans le cas $S > 1/2$. On montrait que ces corrélations s'expriment en fonction des corrélations simples de type $\langle S_z(\vec{R}) S_z(o) \rangle - \langle S_z \rangle^2$ intervenant dans la diffusion des neutrons, sous réserve que les composantes de Fourier de l'aimantation puissent être considérées comme indépendantes. Le calcul complet était basé sur un potentiel thermodynamique de Landau :

$$(1) \qquad \Phi = \int d_3\vec{r} \left[\frac{a}{2} s^2(\vec{r}) + \frac{P}{4} s^4(\vec{r}) + \frac{b}{2} (\nabla s(\vec{r}))^2 \right],$$

où $s(\vec{r}) = S_z(\vec{R})/v$, v étant le volume occupé par un ion magnétique et, dans le cas d'un réseau cubique simple,

$$(2) \qquad a = \frac{3v}{S(S+1)} K(T - T_c); \qquad P = \frac{9v^3}{10[S(S+1)]^3} KT_c; \qquad b = \frac{v^{\frac{5}{3}}}{2S(S+1)} KT_c.$$

De ce calcul, il résulte que la probabilité par unité de temps pour qu'un phonon $\vec{k}$ d'énergie $\hbar\omega$ soit diffusé élastiquement [*voir* ([4])] suivant $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ dans l'angle solide $d\Omega$, s'exprime par

$$(3) \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ 3N^2 \frac{n_\omega + 1}{d^2 u^7} A^2 \omega^4 \left(2v^2 \frac{KT}{4\pi b} \right) \right\} \left[v^2 \frac{KT}{4\pi b} \frac{1}{q} \operatorname{tg}^{-1} \frac{q}{2\alpha} + v^2 \alpha^2 \frac{b}{P} \frac{1}{\alpha^2 + q^2} \right],$$

avec N, nombre de spins par centimètre cube; $n_\omega = (e^{\hbar\omega/KT} - 1)^{-1}$, nombre de phonons ω à l'équilibre thermique; d, densité du cristal; u, vitesse du son; A, constante de couplage spin-phonon [*voir* ([1])], et

$$(4) \qquad \begin{cases} \alpha = \sqrt{-\dfrac{2a}{b}} = \dfrac{\sqrt{12}}{v^{\frac{1}{3}}} \sqrt{\dfrac{T_c - T}{T_c}} & \text{si } T < T_c; \\[2ex] \alpha = \sqrt{\dfrac{a}{b}} = \dfrac{\sqrt{6}}{v^{\frac{1}{3}}} \sqrt{\dfrac{T - T_c}{T_c}} & \text{si } T > T_c. \end{cases}$$

Dans (3), le dernier terme au second membre ne figure que pour $T < T_c$.

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer le coefficient d'absorption d'ultrasons et la contribution d'origine magnétique à la résistivité thermique, grandeurs directement accessibles à l'expérience.

2. A partir de (3), une intégration sur les angles de diffusion fournit la probabilité totale par unité de temps pour qu'un phonon $\vec{k}$ soit diffusé

$$(5)\qquad \begin{aligned}\sigma &= \frac{2\pi}{k^2}\int_0^{2k}\frac{d\sigma}{d\Omega}\,q\,dq\\ &= \mathrm{B}\frac{2\pi}{k^2}v^2\left\{\frac{\mathrm{KT}}{4\pi b}\,2\alpha\left[\frac{k}{\alpha}\,\mathrm{tg}^{-1}\frac{k}{\alpha}-\frac{1}{2}\log\left(1+\frac{k^2}{\alpha^2}\right)\right]+\alpha^2\frac{b}{2\mathrm{P}}\log\left(1+\frac{4k^2}{\alpha^2}\right)\right\}.\end{aligned}$$

B représente l'expression entre accolades dans (3), et de même que dans (3), le dernier terme au second membre de (5) ne figure que dans la phase ordonnée.

Chaque phonon diffusé finit par être « thermalisé » par les processus anharmoniques, donc perdu pour la transmission de l'énergie acoustique. Par suite, le coefficient d'absorption (rapport de l'énergie absorbée par seconde et par centimètre cube, à l'intensité du faisceau incident) est donné par σ/u (en cm^{-1}). Au voisinage immédiat, inférieur ou supérieur, de T_c, α est très inférieur à k, et (5) devient

$$(6)\qquad \sigma = \mathrm{B}v^2\frac{\mathrm{KT}_c}{b}\,\frac{\pi}{2}\,\frac{1}{k}.$$

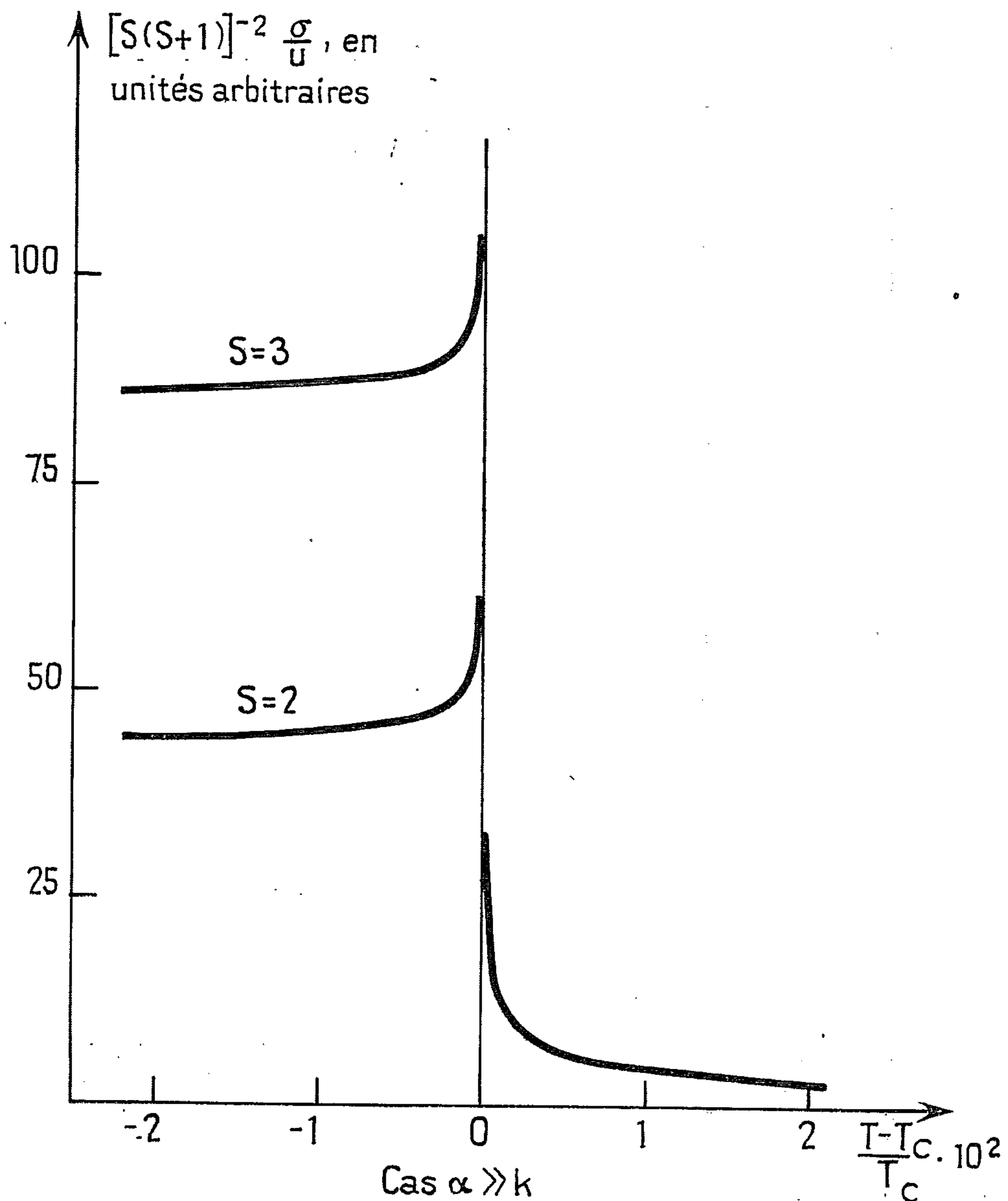
Ceci traduit la continuité de l'absorption de part et d'autre de T_c; mais ce résultat se rapporte à un domaine de température très étroit et il faudrait, pour l'observer, disposer d'hypersons de plus de 10 000 MHz et d'un pouvoir de résolution relative en température supérieur à 10^4. Ce maximum augmenterait avec la fréquence des hypersons proportionnellement à ω^2.

Par contre, pour $\alpha \gg k$, on a

$$(7)\qquad \begin{cases}\sigma = \mathrm{B}v^2\left[\dfrac{\mathrm{KT}}{b}\,\dfrac{1}{2\alpha}+4\pi\dfrac{b}{\mathrm{P}}\right] & \text{si}\quad \mathrm{T}<\mathrm{T}_c,\\[2ex] \sigma = \mathrm{B}v^2\dfrac{\mathrm{KT}}{b}\,\dfrac{1}{2\alpha} & \text{si}\quad \mathrm{T}>\mathrm{T}_c.\end{cases}$$

Donc, pour $\mathrm{T} < \mathrm{T}_c$, on observera une absorption intense augmentant lentement avec la température, sauf à l'approche de T_c où elle croît en $(\mathrm{T}_c-\mathrm{T})^{-1/2}$; et, pour $\mathrm{T} > \mathrm{T}_c$, une décroissance brutale en $(\mathrm{T}-\mathrm{T}_c)^{-1/2}$ (*voir* figure ci-après). Ceci résulte de la forme des expressions (2). De part et d'autre de T_c, l'absorption croît avec ω, proportionnellement à ω^2 (il faut évidemment distinguer cette absorption magnétique critique, du fond uniforme d'absorption qui croît lui aussi avec ω). Landau et Khalatnikov [2] ont étudié le problème général de l'absorption du son au voisinage (inférieur) d'une transition de phase de deuxième espèce, à partir de la relaxation du paramètre macroscopique d'ordre. Leur théorie prévoit, dans la seule phase ordonnée, une absorption critique proportionnelle à $\omega^2\,(\mathrm{T}_c-\mathrm{T})^{-1}$. Cependant Kravtsov, dans un travail récent [3],

suggère que ce résultat devrait être remplacé par $\omega^2(T_c - T)^{-1/2}$ pour tenir compte de l'influence de la discontinuité de chaleur spécifique au point de transition sur le temps de relaxation résultant, à partir duquel le coefficient d'absorption est calculé dans ([2]).



Enfin, la contribution d'origine magnétique à la résistivité thermique se présente pour $T \simeq T_c$ comme une forte dépression du libre parcours moyen :

(8) $$\Lambda^{-1} = u^{-1} \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 - \cos\theta)\, d\Omega = \frac{\pi}{uk^4} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} q^3\, dq, \qquad \theta = (\vec{k}, \vec{k'});$$

(9) $$\Lambda^{-1} = B\rho^2 \frac{KT}{bu} \frac{\pi}{3} \frac{1}{k} \qquad \text{si} \quad \alpha \ll k,$$

condition qui est généralement satisfaite au voisinage de T_c puisqu'on considère maintenant essentiellement des phonons « thermiques » : $\hbar\omega \simeq KT_c$.

En pratique, les interactions d'échange dans les isolants sont presque toujours du type antiferromagnétique. Nous nous proposons donc d'aborder dans un prochain travail le cas des corps antiferromagnétiques; les fluctuations responsables de la diffusion y sont d'un type différent et la diffusion ne pourra plus être considérée comme élastique. On peut également prévoir que l'effet d'un champ magnétique appliqué sera bien moindre puisqu'il subsistera une transition de seconde espèce, tandis qu'un champ extérieur « estompe » la transition dans un ferromagnétique.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) M. Papoular, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3990.

(2) L. D. Landau et I. M. Khalatnikov, *Dokl. An. S. S. S. R.*, 56, 1954, p. 469.

(3) V. M. Kravtsov, *Sov. Phys. Acoustics*, 9, 1963, p. 193.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *La topographie du champ magnétique dans un duoplasmatron annulaire. Son influence sur la fixation de la décharge.*

Note (*) de MM. **Rudolf Becherer, André Bariaud** et **François Prévot**, transmise par M. Francis Perrin.

On a réalisé une décharge du type duoplasmatron avec la forme d'un anneau d'un diamètre moyen de 25 cm. L'existence et l'emplacement de cette décharge dépendent de la forme du champ magnétique entre l'électrode intermédiaire et l'anode.

Le besoin de faisceaux d'ions très intenses et bien focalisés pour la physique des plasmas à haute température, nous conduit à essayer une extension linéaire, sous forme annulaire, des sources ponctuelles classiques. Dans le cas du duoplasmatron ([1]) l'obtention d'une décharge annulaire suffisamment uniforme constitue une première étape. L'objet de cette Note est de montrer l'influence de la forme du champ magnétique sur ce type de décharge.

La figure 1 représente schématiquement l'appareil expérimental en coupe dans un plan méridien. Les diamètres de la cathode et de l'anode, entre lesquelles est limitée la décharge, sont respectivement de 29 et 21 cm. La cathode est constituée de deux bandes de molybdène couvertes de nickel en poudre et d'oxydes alcalino-terreux, chauffées directement par effet Joule à 850°C environ. Dans l'hydrogène une décharge annulaire peut être obtenue à partir d'une pression d'environ 4 Pascal. Des conditions typiques de cette décharge sont un courant de 20 à 60 A sous 70 à 80 V vers 6 à 8 Pascal ([2]).

On a mesuré avec une sonde de Hall, le champ magnétique radial B_r dans l'espace compris entre l'électrode intermédiaire et l'anode. Les variations de B_r en fonction de r et z sont représentées respectivement sur les figures 2 et 3. On constate l'existence d'un maximum bien connu en fonction de r, et d'un minimum très accusé en fonction de z. Les dimensions de la sonde de Hall (5 mm) n'étant pas négligeables devant celles de la fente, le minimum réel est certainement plus aigu que celui indiqué sur la courbe. La surface représentative de B_r a donc dans cette zone une forme de selle. Si l'on déséquilibre les courants dans les deux bobines d'excitation, la position z du col de la selle se déplace de part et d'autre du plan médian (*fig.* 3).

On constate alors que la décharge, toujours étroite et bien détachée des parois de l'électrode intermédiaire, se fixe à la cote du col magnétique et suit ce col dans ses variations. La figure 4 illustre ce phénomène. Elle représente le courant d'électrons traversant un trou fixe (diamètre : 0,8 mm) dans l'anode et recueilli au-delà, sur une cible polarisée à + 50 V, en fonction de la différence de courant entre les deux bobines.

Fig. 1. — Duoplasmatron annulaire. Coupe dans le plan médian. Schéma électrique.

Fig. 2. — Champ magnétique = $f(r)$.

Pendant cette mesure une bobine conserve un courant constant (5 ou 7 A) et le courant total de la décharge est maintenu constant (12 A). Un désé-

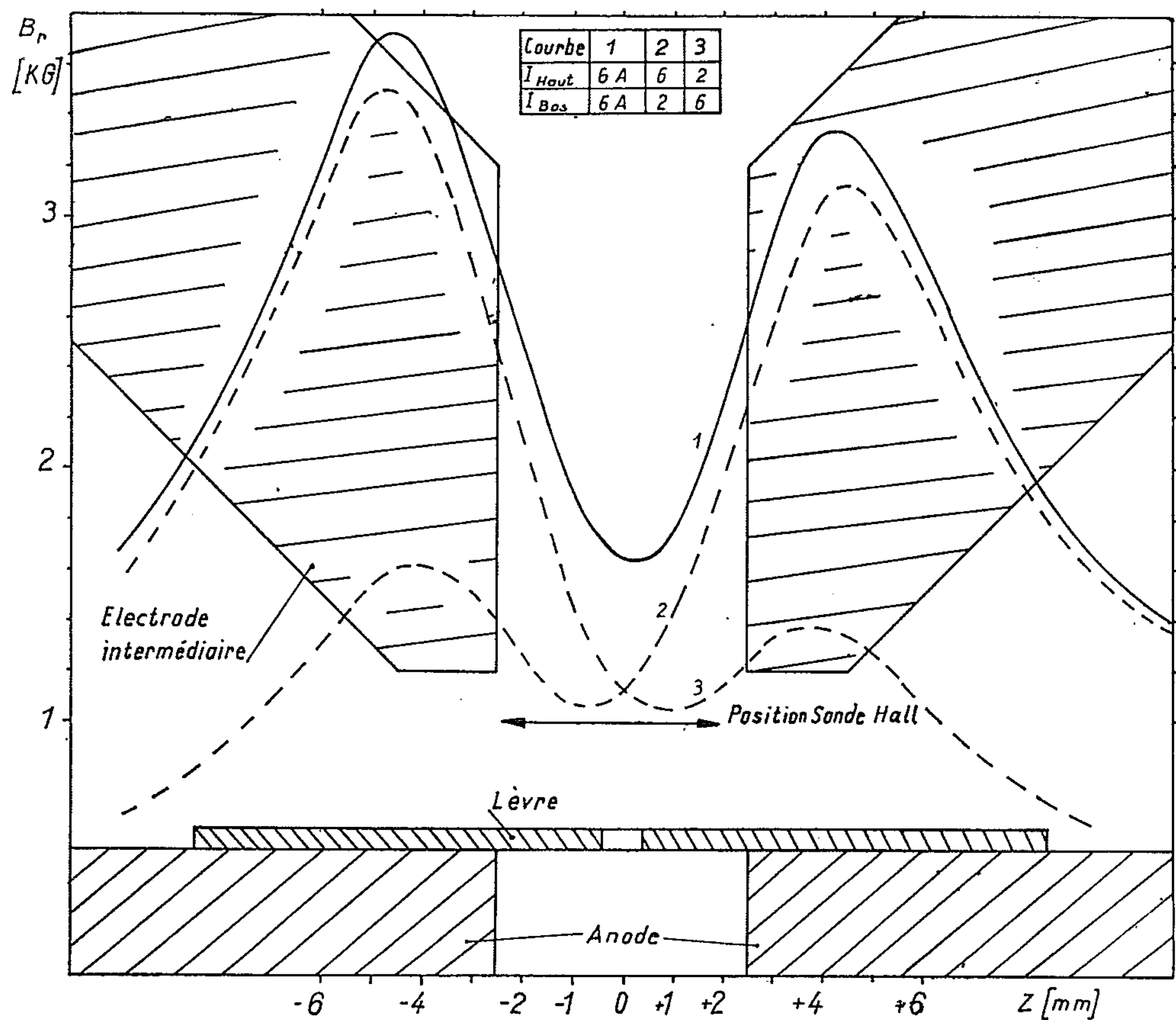


Fig. 3. — Champ magnétique = $f(z)$.

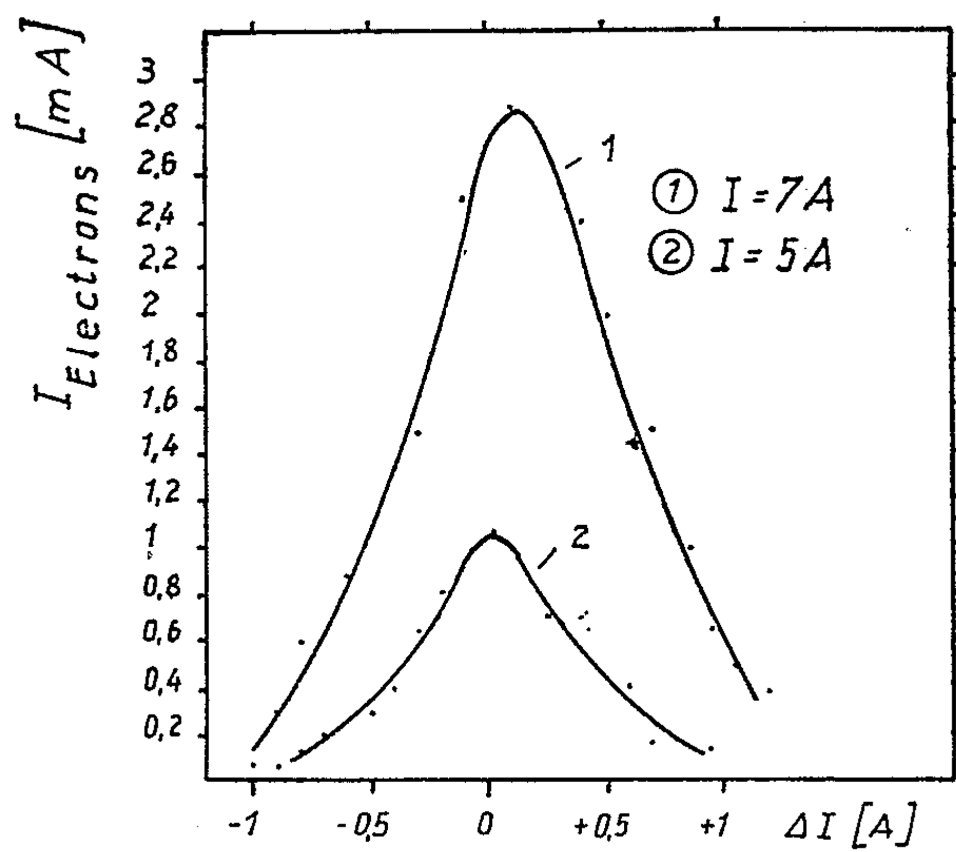


Fig. 4. — $I_{électrons} = f(\Delta I)$.
$\Delta I = I_H - I_B$; $I = I_H$.

quilibre $\Delta i = 4$ A correspond à un déplacement $\Delta z = 1$ mm du minimum de B_r. On en déduit que la largeur de la décharge est inférieure à 0,5 mm.

L'existence du minimum de B en fonction d'une dimension perpendiculaire à $\vec{B}$ a été signalée dans une source ponctuelle [3], mais son rôle fondamental dans la fixation de la décharge n'avait pas encore été mis en évidence à notre connaissance. Cet effet qui est beaucoup augmenté quand on passe de la géométrie ponctuelle à la géométrie linéaire est très favorable pour cette dernière. En fait à notre avis il rend possible le fonctionnement d'une décharge duoplasmatron étendue et permet son réglage précis en position. Remarquons qu'une observation tout à fait analogue a été faite sur l'extension linéaire de la décharge de Penning [4].

Dans une publication ultérieure nous nous proposons de décrire les autres conditions nécessaires à l'obtention d'une décharge uniforme avec un duoplasmatron annulaire.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) M. von Ardenne, *Tabellen der Elektronenphysik*, Berlin, 1956.
(2) J. Coutant, Rapport EUR.-C. E. A.-F. C./151 (avril 1962).
(3) S. N. Popov, *Pribory i Technika Eksperimenta*, n° 4, 1961, p. 20-24.
(4) R. Dei-Cas et F. P. G. Valckx, Rapport C. E. A. n° 2364, 1963.

(*Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion,*
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Accélérateurs à plasma à ondes progressives. Étude théorique.* Note (*) de MM. **René Bardet**, **Térenzio Consoli**, **Richard Geller**, **François Parlange** et Mme **Micheline Weill**, présentée par M. Francis Perrin.

On expose le principe et la théorie de l'accélération d'un plasma par le champ électromagnétique des ondes à polarisation circulaire droite au voisinage de la résonance cyclotron des électrons, dans un gradient de champ magnétique statique.

Dans cette Note, on expose le principe et la théorie de l'accélération de plasma par les champs des ondes à polarisation circulaire droite quand ils sont associés à un gradient de champ magnétique statique [(1), (2)].

Cette extension est basée sur les deux remarques suivantes, vérifiées expérimentalement :

1° Les ondes à polarisation circulaire droite sont totalement absorbées par un milieu ionisé à la résonance cyclotron $\omega_{ce} = \omega_{\text{H.F.}}$. Cette absorption se produit aussi bien dans les milieux denses ($\omega_{ce} \gtrsim \omega_{\text{H.F.}}$, $\omega_p \gg \omega_{\text{H.F.}}$), mode siffleur) que dans les gaz ionisés peu denses ($\omega_{ce} \gtrsim \omega_{\text{H.F.}}$, $\omega_p < \omega_{\text{H.F.}}$) sur une longueur d'atténuation qui peut varier entre une et plusieurs demi-longueurs d'onde, selon que la densité est forte ou faible. Lorsque, en particulier, l'ionisation et l'atténuation ont lieu dans le guide propageant le champ U. H. F., on retrouve une situation semblable à celle du régime de champ stationnaire dans une cavité, en présence d'un gradient de champ magnétique statique [*cf.* (2)] (champ électromagnétique transversal avec gradient de champ dû à l'atténuation de l'onde).

2° La similitude des situations s'étend également aux équations des champs et aux conséquences qui en résultent.

On se propose en effet d'examiner le mouvement de paires de charges (électrons-ions) dans les champs H. F. de l'onde, de charge d'espace et magnétique statique, définis respectivement par les équations :

Champs de l'onde U. H. F. :

$$E_x = E_0 \sin(\omega t - kz), \qquad H_x = -\frac{E_0}{c}\cos(\omega t - kz),$$

$$E_y = E_0 \cos(\omega t - kz), \qquad H_y = \frac{E_0}{c}\sin(\omega t - kz),$$

$$E_z = 0, \qquad H_z = 0.$$

Champ de charge d'espace :

$$\mathcal{E}_x = 0, \qquad \mathcal{E}_y = 0;$$

$$\mathcal{E}_z = \mathcal{E}(z).$$

Champ magnétique statique :

$$B_x = \frac{\Delta}{2L}x,$$

$$B_y = \frac{\Delta}{2L}y,$$

$$B_z = -\frac{\Delta}{L}z + B_0;$$

où

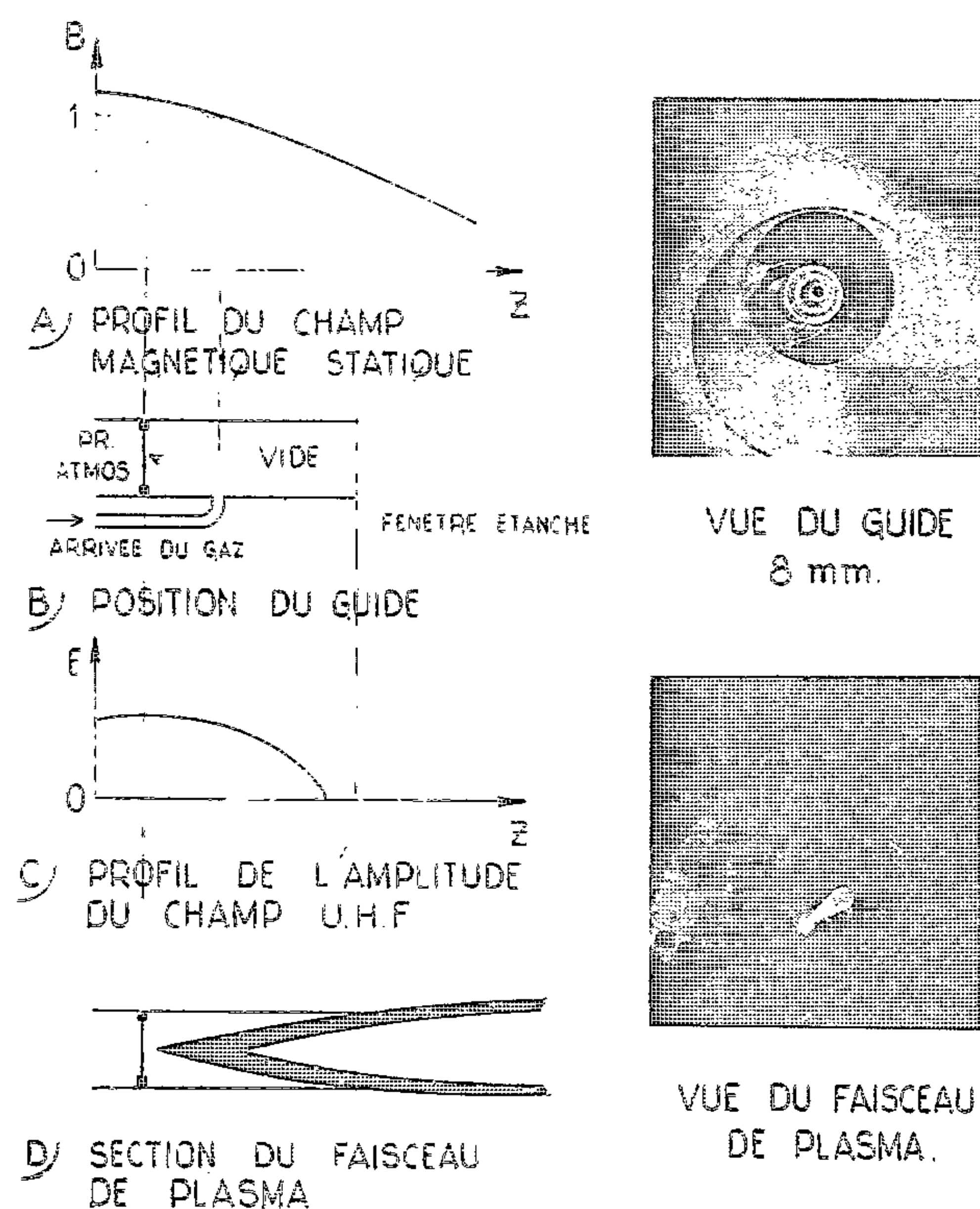
B_0 est le champ magnétique de résonance;

$m = m_0(1 - v^2/c^2)^{-1/2} = m_0/P$ la masse relativiste de l'électron;

Δ, le gradient de champ sur la longueur d'atténuation L après laquelle $E_x = E_y = 0$;

$L = \eta(\lambda/2)$ (η, multiple entier).

ACCELERATEUR A ONDES PROGRESSIVES



On peut montrer que, dans ces champs, la composante suivant z du courant est nulle,

$$\left[\nabla \times H_{total} - \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \right]_z = J_z = 0.$$

E, champ dans le plasma.

On retrouve l'annulation de la composante axiale du courant [cf. (2)] :

$$J_z = N_{iz}\dot{z}_i - n_{ez}\dot{z}_e = 0,$$

où N_{iz}, n_{ez} sont les composantes axiales des densités ioniques et électroniques et $\dot{z}_i$, $\dot{z}_e$ les vitesses des ions et des électrons.

Cette équation met en évidence que la neutralité du milieu entraîne l'égalité des composantes axiales des vitesses et réciproquement.

Équations du mouvement. — Les équations hydromagnétiques du mouvement des fluides électronique et ionique s'écrivent

$$\frac{d}{dt}(\dot{x}) = -\frac{e}{m}[E_x + \dot{y}B_z - \dot{z}B_y],$$

$$\frac{d}{dt}(\dot{y}) = -\frac{e}{m}[E_y + \dot{z}B_x - \dot{x}B_z],$$

$$\frac{d}{dt}\left(\dot{z}_e + \frac{M}{m}\dot{z}_i\right) = -\frac{e}{m}[\dot{x}B_y - \dot{y}B_x].$$

On remarque que sous cette forme le champ de charge d'espace a disparu des équations et que cette formulation est équivalente à l'introduction d'une masse tensorielle.

Les équations ne peuvent être résolues analytiquement. Nous avons eu recours à un calculateur analogique.

Indiquons une équation fondamentale obtenue à partir des équations du mouvement :

$$\frac{d}{dt}(W_{ce})_\perp = -\frac{\dot{z}_e}{\dot{z}_i}\frac{d}{dt}(W_{ci})_\parallel - (pE.)_\perp,$$

où W_{ce} et W_{ci} désignent les énergies cinétiques des électrons et des ions, $\perp$ et $\parallel$ les composantes transverses et parallèles.

Cette relation exprime que la variation d'énergie cinétique transverse des électrons se convertit par le mécanisme de la charge d'espace en énergie longitudinale des ions et en énergie de polarisation électrique du faisceau accéléré.

Évidemment, l'énergie cinétique longitudinale peut être également reliée à un potentiel électromagnétique axial Φ_Z :

$$\Phi_Z = -\frac{M}{2}\int_0^T d(\dot{Z}^2) = (W_{ci})_\parallel,$$

où T est le temps de transit de la zone d'atténuation du champ électromagnétique.

Cette zone de champ H. F. franchie, on peut alors à partir de cette limite admettre « l'invariance du moment magnétique » acquis par les électrons.

Résultats déduits de la résolution des équations du mouvement. — On a tracé les fonctions

$$Z = f_1(\tau), \qquad Y = f_2(X), \qquad Z'^2 = f_3(\tau), \qquad X'^2 + Y'^2 = f_4(\tau)$$

pour des valeurs déterminées des paramètres : gradients de champ magnétique statique δ, valeur initiale de ce champ b_0, amplitude E_0 ($g = eE_0/m\omega c$) et pulsation du champ H. F.

Nous résumons les conclusions qui se dégagent de l'étude comparative des divers cas :

1° L'énergie longitudinale des ions est fonction du gradient δ.

2° L'énergie transversale des électrons à la sortie de la zone d'atténuation du champ H. F. dépend également de δ.

3° La trajectoire des électrons dans la région de champ H. F. est une spirale qui oscille entre deux cercles limites dont le diamètre va en croissant à mesure que l'électron progresse sur l'axe. A l'éjection, la trajectoire est quasi circulaire. Les électrons spiralent sur un cône creux. A la surface externe du cône sont situés les électrons les plus énergétiques et à la surface interne du tube conique les moins énergétiques. Les électrons ont une vitesse axiale croissante qui crée une charge d'espace axiale entraînant les ions. L'intérieur du tube conique creux est donc rempli par les ions dont la vitesse est axiale (*fig.* 1).

4° La charge d'espace axiale s'exprime par

$$\mathcal{E}(z) = \frac{e}{\varepsilon_0} \int_0^{L} n_{ez} \left(\frac{\dot{z}_i}{\dot{z}_e} - 1 \right) dz.$$

5° Les vitesses électronique et ionique axiales sont égales.

6° Toutes les fonctions Z, Z', $v_{\parallel}$, $v_{\perp}$ sont modulées à une pulsation égale au battement $(\omega - \omega_c)$.

Conclusions. — L'étude théorique nous a montré l'effet accélérateur de cette structure de champs.

Elle présente par sa formulation et ses conséquences une grande analogie avec le cas de l'accélération pour les gradients de champs stationnaires qui nous porte à croire que tout les résultats obtenus dans ce dernier type d'accélérateur [*cf.* (²)] sont également valables avec le champ à polarisation circulaire.

D'ores et déjà, nous savons expérimentalement qu'elle est possible. La figure illustre le montage expérimental avec une vue du faisceau accéléré qui est effectivement creux et conique.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(¹) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire*, 4, n° 1.
(²) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Phys. Lett.* (sous presse).

SPECTROSCOPIE. — *Sur la réalisation d'un spectromètre à résonance électronique en ondes millimétriques utilisant une bobine supraconductrice.* Note (*) de MM. **Michel Sauzade, Jean Pontnau** et **Bernard Girard**, présentée par M. Alfred Kastler.

Description d'une bobine cryogénique permettant de créer un champ magnétique élevé égal au maximum à 65 000 gauss. Cette bobine a permis de réaliser un spectromètre à résonance électronique en ondes millimétriques. On présente ici comme première application une expérience mettant en évidence la structure de la raie d'absorption d'un échantillon de Diphénylpicrylhydrazyl (D.P.P.H.) en poudre à la fréquence de 158,5 GHz.

1. *Introduction.* — L'augmentation de l'énergie Zeeman des spins électroniques placés dans un champ de forte intensité permet évidemment d'atteindre une plus grande sensibilité et une meilleure résolution en spectroscopie. Mais surtout, lorsque cette énergie devient dans certaines substances du même ordre de grandeur que d'autres énergies intéressantes comme celles dues au champ cristallin, au couplage spin-orbite, aux interactions anisotropes, dipolaires ou hyperfines ou au couplage quadripolaire, elle permet une analyse plus simple de ces interactions. Nous avons donc cherché compte tenu des champs critiques des fils supraconducteurs actuellement disponibles, à réaliser un bobinage donnant avec une homogénie suffisante, le plus grand champ magnétique possible.

2. *Solénoïde supraconducteur.* — Le solénoïde a été bobiné à l'aide d'un fil de 25/100 de millimètre de diamètre en alliage de niobium-zirconium (33 % de zirconium). Ce fil est recouvert d'une couche de cuivre de 25 μ d'épaisseur et est isolé par une couche de nylon de 25 μ. Le cuivrage du fil assure la protection de la bobine lors des transitions à l'état non supraconducteur [1]. Cette protection s'est avérée suffisante et nous avons pu effectuer de nombreuses transitions sans aucun dommage. Le solénoïde constitué de 19 200 spires de fil est du type à encoche (*fig.* 1). L'homogénie obtenue est ainsi rendue meilleure que celle d'un solénoïde à section droite rectangulaire; toutefois dans ce premier essai nous n'avons pas cherché à optimiser l'homogénie. Elle atteint 5.10^{-5} en valeur relative dans un volume de 1 mm³ au centre du solénoïde. Nous l'avons déterminée en mesurant la variation du champ le long de l'axe du solénoïde à l'aide d'une petite bobine de surface connue reliée à un fluxmètre électronique [2]. La figure 2 représente la courbe obtenue pour un champ au centre de 60 000 gauss.

Le champ critique que nous avons mesuré plusieurs fois est de 65 000 gauss; le courant correspondant est alors de 22,5 A. Le courant est un peu plus faible lorsque nous employons la bobine en spectrographie; ceci afin d'utiliser au mieux le carcinotron « C. S. F. » type COE 20 C dont nous

disposons. Nous travaillons normalement à 57 000 gauss ce qui correspond à une fréquence de 160 GHz pour $g = 2$.

La stabilité du champ dans le temps est obtenue simplement en refermant le solénoïde supraconducteur sur lui-même à l'aide d'un shunt supraconducteur.

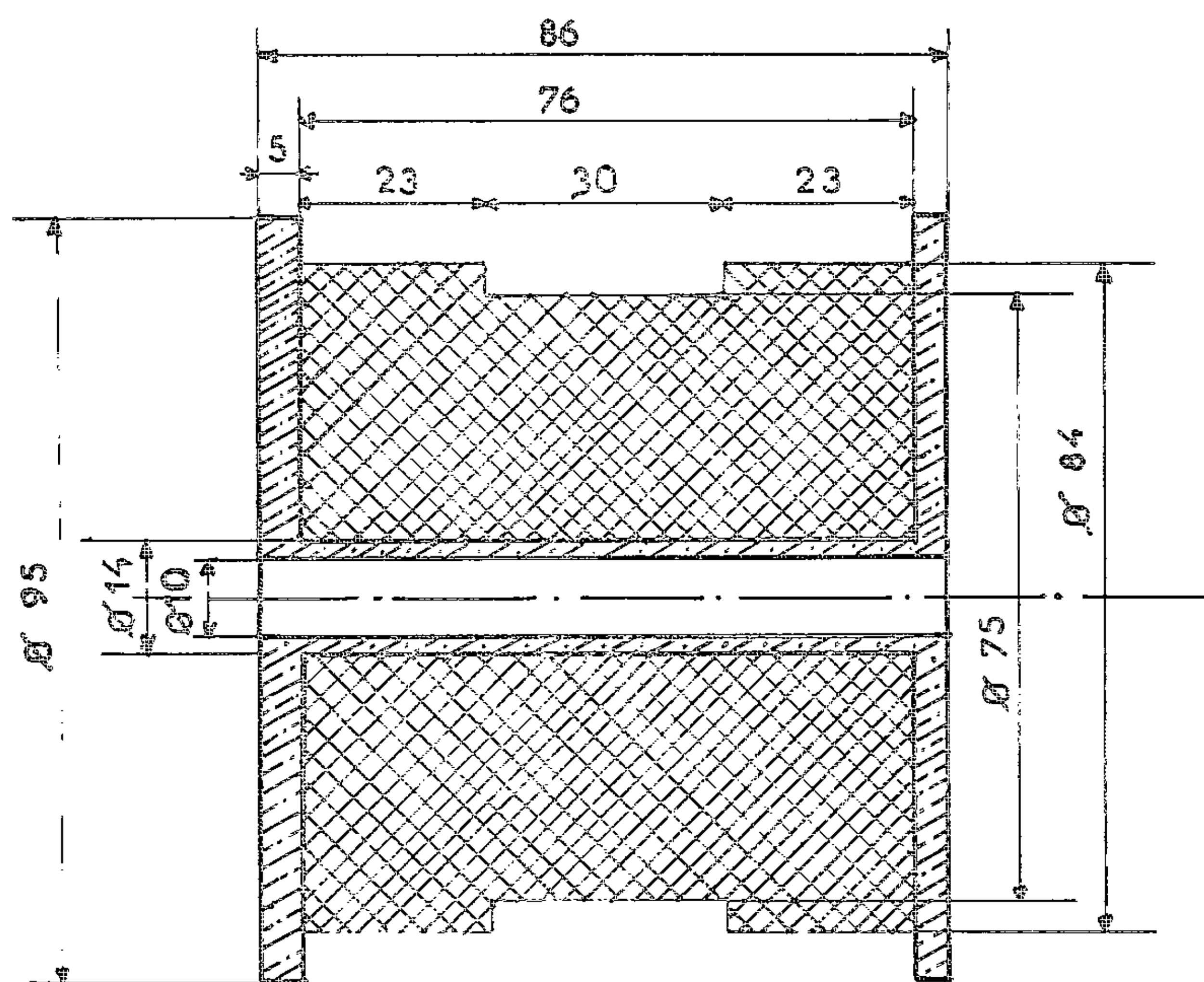


Fig. 1.

3. *Ensemble du spectromètre.* — Le schéma général du spectromètre est représenté sur la figure 3. La source hyperfréquence est un carcinotron « C. S. F. » type COE 20 C dont la fréquence peut varier entre 149 et 161 GHz. La puissance de sortie moyenne est d'environ 150 mW.

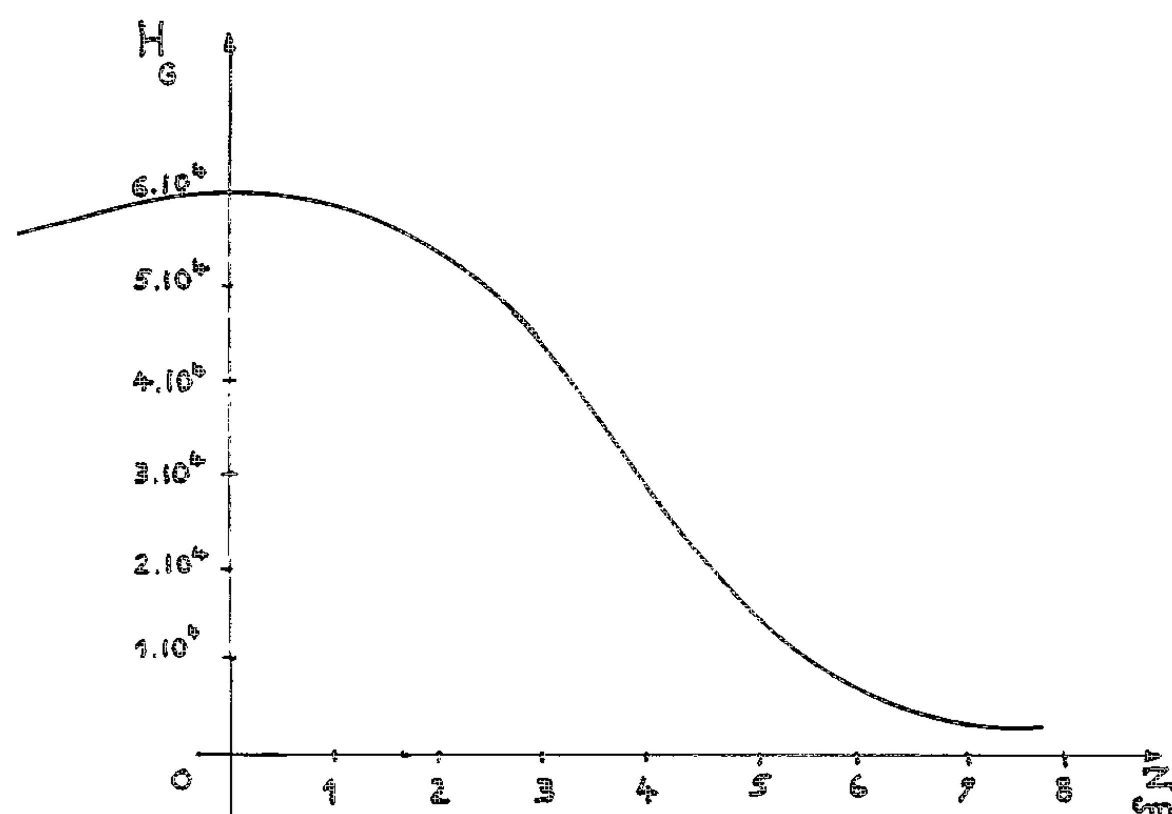


Fig. 2.

Compte tenu de la puissance hyperfréquence disponible nous avons pu nous dispenser d'utiliser une cavité et l'échantillon est simplement placé dans un guide circulaire surdimensionné (diamètre : 6 mm); ce dernier est constitué par un tube de maillechort dont l'intérieur a été doré. Le guide passe à l'intérieur du bobinage supraconducteur et est connecté,

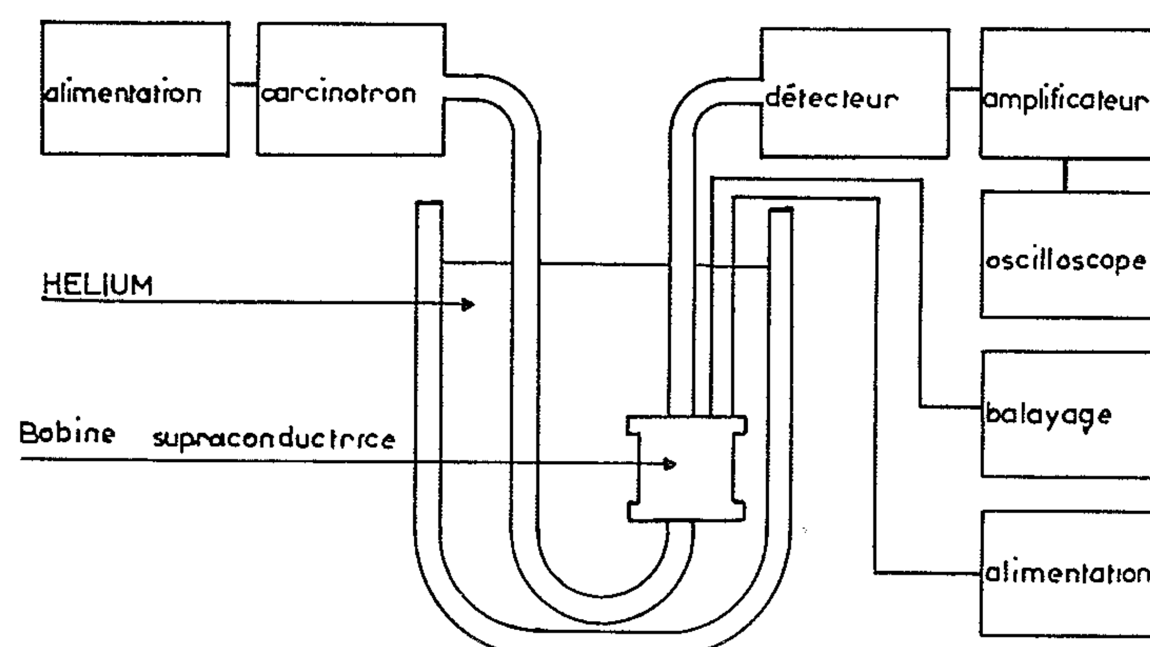


Fig. 3.

à l'extérieur du cryostat, d'une part au carcinotron, d'autre part à un montage détecteur hyperfréquence.

Le guide est soigneusement vidé avant chaque expérience pour éviter toute condensation de gaz ou de vapeur d'eau. L'échantillon, placé dans un support en téflon, est placé au centre du solénoïde. Sa tempé-

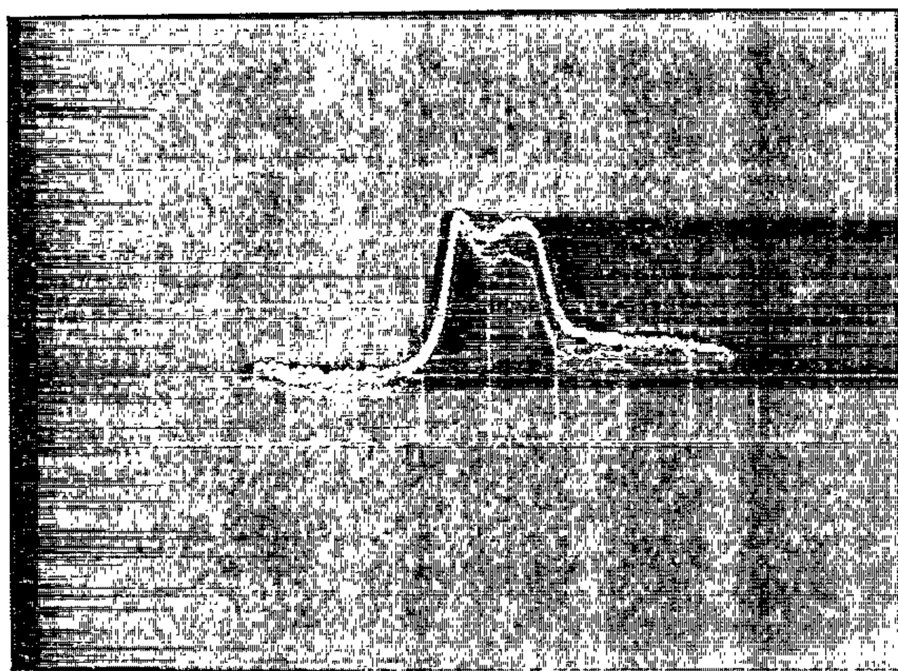


Fig. 4.

rature est la même que celle de l'hélium liquide (bouillant à la pression ordinaire) qui sert à refroidir le bobinage. Le champ de balayage dont la fréquence est 50 Hz est obtenu grâce à un bobinage en fil de cuivre placé dans l'espace disponible entre le guide circulaire et l'intérieur de la bobine supraconductrice.

4. *Expérience et résultats.* — Pour mettre en évidence les propriétés du spectrographe réalisé, nous avons fait une première expérience avec un échantillon constitué par 3,5 mg de poudre de D. P. P. H. L'inhomogénie du champ sur l'échantillon ne dépasse pas 10^{-4} en valeur relative.

Les figures 4 et 5 représentent respectivement la courbe d'absorption et sa dérivée, pour une fréquence de 158,5 GHz. Le champ de balayage est d'environ 50 gauss par carreau.

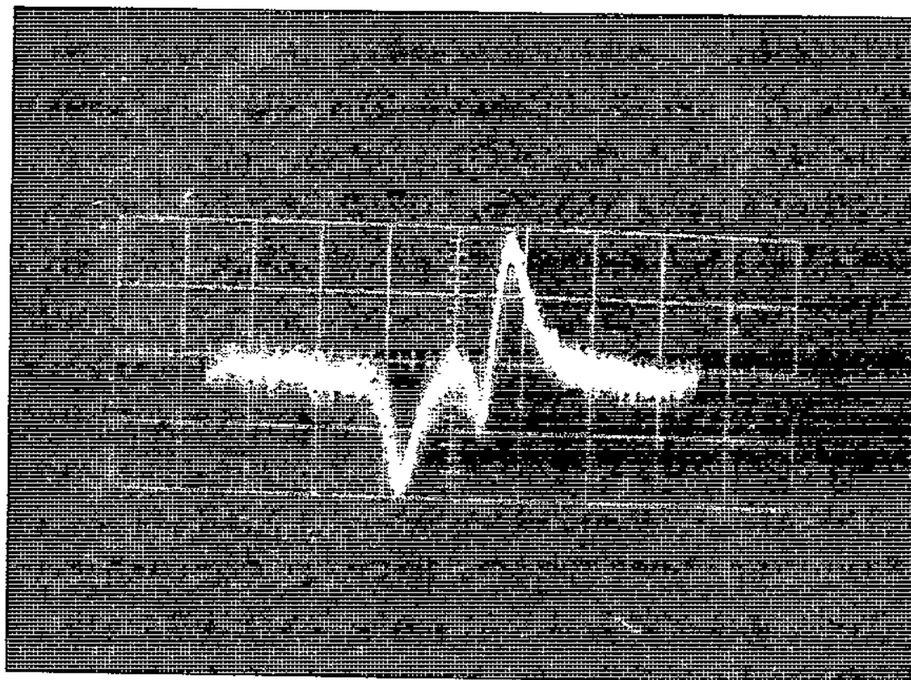


Fig. 5.

La courbe d'absorption présente une forme particulière qui s'explique bien par une légère anisotropie du tenseur g. Cette allure caractéristique apparaît plus clairement encore sur la dérivée de la courbe d'absorption; elle permet comme on sait [3] de déterminer avec précision la valeur des différents facteurs g sur des échantillons pulvérulents. Le spectrographe sous sa forme actuelle ne nous permet pas encore d'exploiter cette méthode car la détermination de la fréquence n'est pas encore assez précise. Toutefois l'uniformité du champ est suffisante pour améliorer la précision avec laquelle sont connus les $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ du D. P. P. H. [(4), (5)]. L'écart des extrémums qu'on peut observer sur la courbe dérivée (environ 85 gauss) concorde bien avec les résultats obtenus par L. S. Singer et C. Kikuchi [4] sur un monocristal de D. P. P. H. à 4,2°K.

Nous nous attachons actuellement à améliorer la sensibilité de ce spectrographe en le dotant d'une détection synchrone. Par ailleurs nous améliorerons sa précision en lui adjoignant un marqueur de fréquence et un gaussmètre de précision.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Z. J. J. Stekly, *Advances in Cryogenics Engineering*, 8, Plenum Press, 1963, p. 585.
(2) P. Grivet, M. Sauzade et R. Stefant, *Rev. gén. Électr.*, juin 1961, p. 317.
(3) F. K. Kneubuhl, *J. Chem. Phys.*, octobre 1960, p. 1074.
(4) L. S. Singer et C. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1738.
(5) P. P. Yodsis et W. S. Koski, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2313.

(Institut d'Électronique de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Pompage optique en champ magnétique faible.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lehmann** et **Claude Cohen-Tannoudji**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le but de cette Note est de présenter quelques effets nouveaux qui apparaissent lorsqu'on fait le pompage optique d'une vapeur atomique en champ magnétique très faible, la direction du faisceau de pompage ne coïncidant pas avec celle du champ. Nous avons pu observer expérimentalement certains de ces effets sur les isotopes impairs du cadmium, ^{111}Cd et ^{113}Cd, tous deux de spin nucléaire $I = 1/2$.

Bien que les expériences n'aient pas été réalisées sur cet élément, nous présenterons les calculs dans le cas particulièrement simple de la transition $6\,^1S_0$, $F = 1/2 \leftrightarrow 6\,^3P_1$, $F = 1/2$ de ^{199}Hg (également de spin nucléaire $I = 1/2$). Les conclusions essentielles du calcul et leur interprétation physique demeurent inchangées dans le cas du cadmium. Le fait que, dans ce cas, la structure hyperfine dans l'état excité soit du même ordre de grandeur que la largeur naturelle complique passablement le calcul du cycle de pompage ([1]), mais n'apporte pas de modifications essentielles en ce qui concerne le problème particulier qui nous intéresse ici. Nous supposons (*fig.* 1) le faisceau lumineux polarisé circulairement et dirigé suivant l'axe Ox d'un trièdre trirectangle, le champ magnétique H_0 étant porté par Oz.

La théorique quantique du cycle de pompage permet de calculer l'évolution dans le temps de la matrice densité σ représentant l'ensemble des atomes dans l'état fondamental [([2]), form. (III), D, 1]

$$(1) \qquad \frac{d}{dt}\sigma = \frac{d^{(1)}}{dt}\sigma + \frac{d^{(2)}}{dt}\sigma + \frac{d^{(3)}}{dt}\sigma.$$

Les deux premiers termes de (1) représentent l'évolution de σ sous l'effet du pompage optique. A ces termes sont associés des temps d'évolution de l'ordre de T_p et $1/\Delta E'$ ($1/T_p$ et $\Delta E'$ sont l'élargissement et le déplacement d'origine optique de l'état fondamental; nous prenons $\hbar = 1$). $(d^{(3)}/dt)\,\sigma$ représente l'effet Zeeman caractérisé par des temps d'évolution $1/\omega_f$ (ω_f, pulsation Zeeman). Dans ([2]), l'équation (I) est écrite dans la représentation $|\mu\rangle$ (les états $|\mu\rangle$ sont les sous-niveaux Zeeman, c'est-à-dire les états propres de I_z), ce qui est particulièrement bien adapté au cas des champs forts ($\omega_f \gg 1/T_p$, $\Delta E'$), où $(d^{(3)}/dt)\sigma$ est le terme prépondérant de (1). Dans la représentation $|\mu\rangle$, le terme $[(d^{(1)}/dt) + (d^{(2)}/dt)]\sigma$ a une forme compliquée. Mais comme il est petit, on peut le remplacer par une expression approchée, beaucoup plus simple, et permettant de mener les calculs jusqu'au bout. C'est l'*approximation séculaire* qui n'est valable que lorsque $\omega_f \gg 1/T_p$, $\Delta E'$. Les expériences que

nous envisageons ici correspondent à la situation inverse : $\omega_f \lesssim 1/T_p$, $\Delta E'$. L'approximation séculaire n'est plus valable. Nous devons repartir de (1) et écrire cette équation dans la représentation la mieux adaptée au terme $[(d^{(1)}/dt) + (d^{(2)}/dt)]\sigma$, c'est-à-dire la représentation $|\alpha\rangle$ [(2), § III, A, 4). Les états $|\alpha\rangle$ correspondent à la levée de dégénérescence introduite par le faisceau lumineux en champ nul et sont, dans le cas qui nous intéresse ici, les états propres de I_x. Posons

$$M_x = \sigma_{++} - \sigma_{--},\qquad M_y = \sigma_{+-} + \sigma_{-+},\qquad M_z = i(\sigma_{+-} - \sigma_{-+}),\qquad \sigma_{++} + \sigma_{--} = N_0 = \text{Cte}$$

(les indices $\pm$ sont relatifs aux états propres $|\pm 1/2\rangle$ de I_x). M_x, M_y, M_z sont, à un facteur multiplicatif près, les projections sur Ox, Oy, Oz de l'aimantation globale $\vec{M}$ de la vapeur (*fig.* 1). Il n'y a aucune difficulté à expliciter l'équation (1) dans la représentation $|\alpha\rangle$. Il vient

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \frac{2}{9T_p}(N_0 - M_x) - \omega_f M_y,\\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{3T_p} - \frac{2}{3}\Delta E' M_z + \omega_f M_x,\\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z}{3T_p} + \frac{2}{3}\Delta E' M_y. \end{aligned}\right.$$

Ces équations sont écrites en supposant les écarts Zeeman dans l'état excité ω_e petits devant la largeur naturelle, Γ, de cet état. Cette condition est largement réalisée dans le domaine de champ exploré ici. La solution stationnaire de (2) est

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{M_x}{N_0} &= \left(\frac{2}{T_p^2} + 8\Delta E'^2\right)\left(\frac{2}{T_p^2} + 8\Delta E'^2 + 27\,\omega_f^2\right)^{-1},\\ \frac{M_y}{N_0} &= \frac{6\omega_f}{T_p}\left(\frac{2}{T_p^2} + 8\Delta E'^2 + 27\,\omega_f^2\right)^{-1},\\ \frac{M_z}{N_0} &= 12\,\Delta E'\omega_f\left(\frac{2}{T_p^2} + 8\Delta E'^2 + 27\,\omega_f^2\right)^{-1}. \end{aligned}\right.$$

L'introduction de la relaxation thermique dans (2) ne présente aucune difficulté. Il suffit d'ajouter au second membre des équations, des termes d'amortissement analogues aux termes en $1/T_p$, T_p étant remplacé par le temps de relaxation thermique θ. Dans les équations (3), $1/T_p$ se trouve alors remplacé par des quantités du type $1/\tau = 1/T_p + \lambda/\theta$, λ étant un coefficient numérique.

Pour interpréter physiquement (3), nous commencerons par supposer $\Delta E' = 0$. M_z est alors nul et $\vec{M}$ reste toujours dans le plan xOy. En champ nul ($\omega_f = 0$), $\vec{M}$ est dirigé suivant Ox. Puis, au fur et à mesure que nous augmentons H_0, $\vec{M}$ tourne autour de H_0. M_x décroît et tend vers zéro. M_y croît, passe par un maximum, puis décroît et tend vers zéro. En champ fort ($\omega_f \gg 1/\tau$), $\vec{M} = 0$. Tout ceci se comprend aisément : le faisceau

lumineux pompe les atomes dans la direction Ox. En champ nul, les dipôles magnétiques ainsi créés dans la direction Ox n'effectuent pas de précession de Larmor et l'effet de pompage est cumulatif. En champ fort ($\omega_f \gg 1/\tau$), les dipôles, pompés dans la direction Ox, effectuent plusieurs tours autour de Oz avant de subir un nouveau cycle de pompage ou d'être détruits par la relaxation thermique. A un instant donné, ils se répartissent donc de façon isotrope dans le plan xOy et leur résultante est nulle. En champ intermédiaire, la rotation n'est pas suffisante pour assurer une répartition isotrope. La résultante $\vec{M}$ est affaiblie et n'est plus dirigée suivant Ox. Le phénomène que nous décrivons ici est donc l'analogue pour l'état fondamental de ce qu'est l'effet Hanle ([2]) pour l'état excité (dépolarisation magnétique et rotation du plan de polarisation). ω_f joue le rôle de ω_e, $1/\tau = 1/T_p + \lambda/\theta$ celui de Γ.

Supposons maintenant $\Delta E' \neq 0$: il apparaît alors en plus une composante de $\vec{M}$ suivant Oz. Ceci est dû au fait suivant : la non-nullité de $\Delta E'$ entraîne qu'en champ nul, les deux états propres $|\pm 1/2\rangle$ de I_x n'ont pas la même énergie. Le faisceau lumineux est donc équivalent à un « champ magnétique fictif » h dirigé suivant Ox. Les dipôles pompés suivant Ox effectuent la précession de Larmor non plus autour de H_0, mais autour de la résultante de H_0 et h qui n'est plus portée par Oz; d'où l'apparition d'une composante M_z.

Il est possible d'obtenir des signaux de détection optique proportionnels à M_x, M_y, M_z. Les photomultiplicateurs P_1 et P_2 disposés suivant l'axe Oy (*fig.* 1) permettent d'observer la lumière de fluorescence pola-

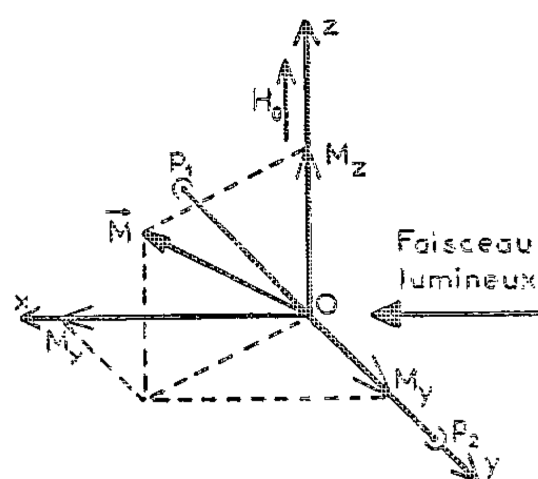


Fig. 1.

risée parallèlement à Ox, I_0, ou circulaire droite ou gauche par rapport à Oy, I_+ ou I_-. Dans le cas du cadmium (étudié expérimentalement), M_x, M_y, M_z ont des comportements avec ω_f analogues aux grandeurs du système (3); I_0 est proportionnel à $M_x - N_0$, $I_+ - I_-$ à une combinaison linéaire de M_y et M_z. Lorsqu'on balaye lentement le champ H_0 autour de la valeur 0, les variations (*fig.* 2) de $I_+ - I_-$ et I_0 sont bien celles d'une courbe de dispersion et d'une courbe d'absorption, conformément aux prévisions théoriques ([3]). La largeur des courbes de la figure 2 est de l'ordre

de 35 mgauss, ce qui correspond bien à la largeur totale $1/\tau$ de l'état fondamental (due à la relaxation « optique » et thermique).

Les calculs précédents et les images physiques données pour interpréter les résultats obtenus se généralisent aisément au cas d'un *croisement de niveaux dans l'état fondamental.* Si le faisceau lumineux est toujours perpendiculaire à H_0 et si l'on désigne par a et b les deux niveaux d'énergie qui se croisent dans l'état fondamental, pour la valeur H_c de H_0, on peut montrer

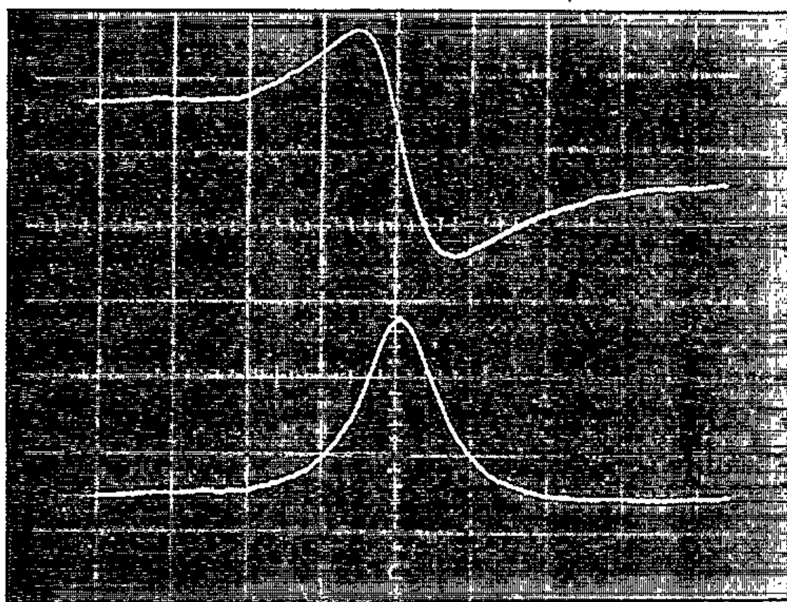


Fig. 2.

à partir de (1) que moyennant certaines conditions (excitation non « broad line » en polarisation « cohérente »), l'élément non diagonal σ_{ab} n'est différent de o que dans un domaine de largeur $1/\tau$ autour de la valeur H_c. H_0 étant grand, on se place dans ce cas en représentation $|\mu\rangle$ et l'on fait l'approximation séculaire. Cette approximation n'est cependant plus valable au voisinage du croisement de niveaux et c'est ce qui explique l'effet prévu. Les signaux de détection optique reflètent cette variation de σ_{ab} au voisinage de H_c et doivent permettre de détecter le point de croisement à $1/\tau$ près. Ceci est la généralisation à l'état fondamental de phénomènes bien connus qui se passent au voisinage d'un point de croisement dans l'état excité (4).

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) J.-C. Lehmann, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(2) C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Physique*, 7, 1962, p. 423 et 469.

(3) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, London, 1934.

(4) F. D. Colegrove, P. A. Franken, R. R. Lewis et R. H. Sands, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 420.

(*Laboratoire de Physique de l'É. N. S.,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Transitions laser visibles dans l'argon ionisé.* Note (*) de MM. **Guy Convert**, **Marc Armand** et **Philippe Martinot-Lagarde**, présentée par M. Maurice Ponte.

Introduction. — A la suite de la mise en évidence d'une raie laser bleue dans l'argon excité en impulsions, décrite dans une Note précédente ([1]), nous avons pu obtenir sept raies supplémentaires situées dans le même groupe de transitions que la précédente, appartenant à l'argon une fois ionisé.

Après le mercure ([2]), l'argon est donc le deuxième élément qui ait présenté l'effet laser sur un atome ionisé.

1. *Conditions expérimentales.* — Le tube laser utilisé ici a une longueur de 110 cm et un diamètre de 2 mm. Ce tube est excité en impulsions d'environ 2 μs, 8 000 V et 6 A, avec une récurrence variable autour de 100 Hz. On obtient ainsi les densités de courant importantes nécessaires à l'obtention des raies laser.

Les miroirs confocaux ont un revêtement diélectrique qui leur donne un maximum de réflexion à $\lambda = 5\,225$ Å.

La pression de l'argon est de 20 à 30 μ.

2. *Résultats.* — Les huit raies trouvées sont données dans le tableau ci-dessous par ordre approximatif d'intensité :

1 - 4 765 Å	3 - 5 145 Å	5 - 4 579 Å	7 - 4 658 Å
2 - 4 880	4 - 4 965	6 - 5 018	8 - 4 545

Les six premières sont mesurées à ± 1 Å près; les deux dernières le sont à ± 2 Å.

Le gain optique de la première raie est de l'ordre de 80 % par mètre; pour la raie 5145 Å, ce gain est de l'ordre de 10 % par mètre. Cette raie verte correspondant à une plage de grande sensibilité de l'œil, est très lumineuse.

Les deux dernières raies sont très faibles.

3. *Interprétation.* — Nous avons pu identifier avec une grande probabilité les huit raies à l'aide d'une table de raies ([3]); les transitions intéressées sont données dans la liste ci-dessous :

4 764,89 :	$4s\,^2P_{1/2} - 4p\,^2P^0_{3/2}$	4 579,39 :	$4s\,^2P_{1/2} - 4p\,^2S^0_{1/2}$
4 879,90 :	$4s\,^2P_{3/2} - 4p\,^2D^0_{5/2}$	5 017,63 :	$4s\,^2P_{3/2} - 4p\,^4D^0_{3/2}$
5 145,36 :	$4s\,^2P_{3/2} - 4p\,^4D^0_{5/2}$	4 657,94 :	$4s\,^2P_{3/2} - 4p\,^2P^0_{1/2}$
4 965,12 :	$4s\,^2P_{1/2} - 4p\,^2D^0_{3/2}$	4 545,08 :	$4s\,^2P_{3/2} - 4p\,^2P^0_{3/2}$

Un diagramme des niveaux est également donné sur la figure 1. On voit que les transitions indiquées correspondent toutes au passage

$$3s^2 3p^4 4p, \quad 3s^2 3p^4 4s.$$

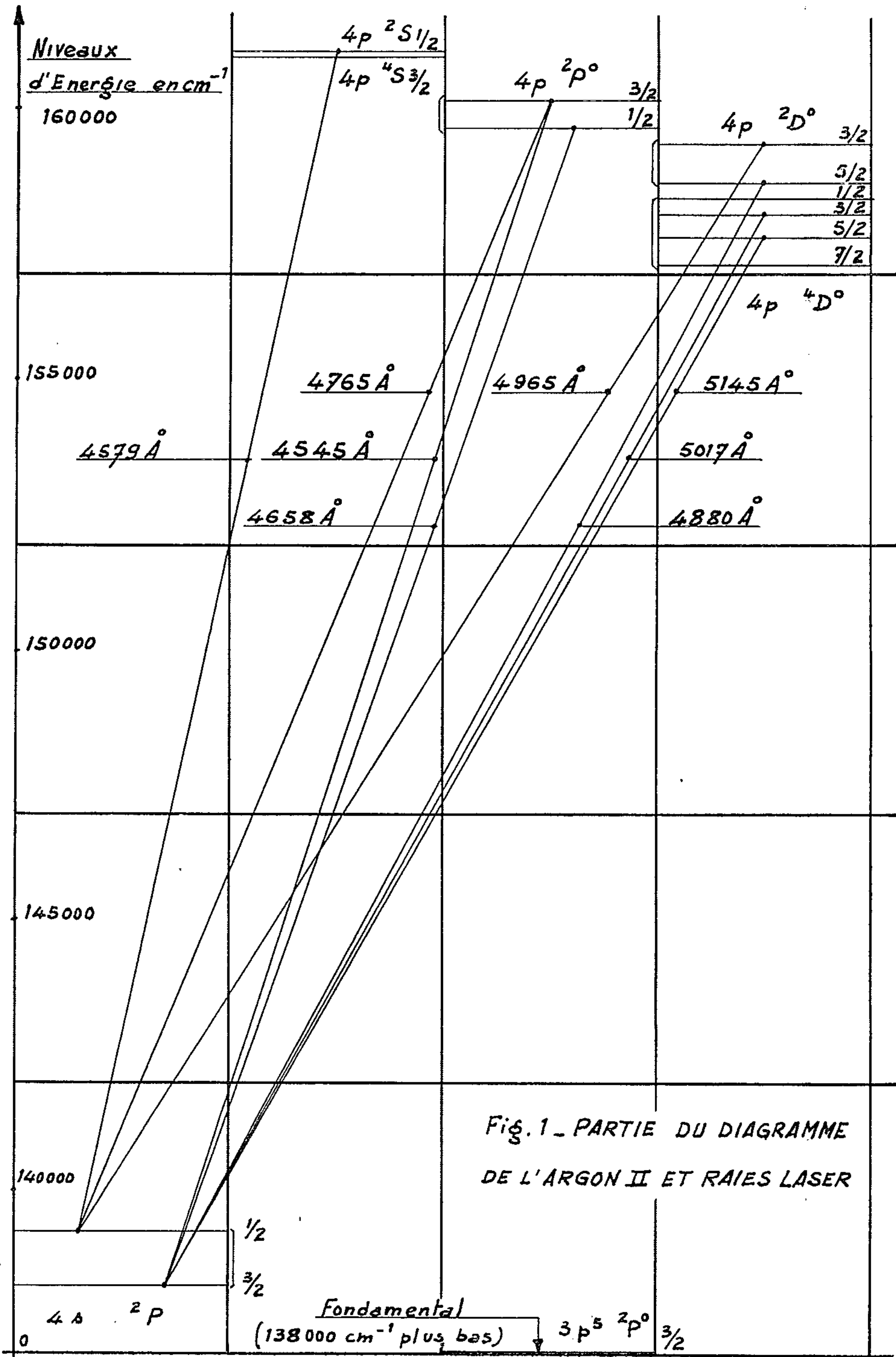


Fig. 1 — PARTIE DU DIAGRAMME DE L'ARGON II ET RAIES LASER

Un certain nombre de raies permises de cette série n'ont pas été observées, et pourraient vraisemblablement l'être en modifiant un peu les conditions expérimentales, en particulier des raies de plus courtes longueurs d'onde correspondant aux transitions $4s\,^2P_{3/2}-4p\,^2S_{1/2}$ ou $4s\,^2P_{3/2}-4p\,^4S_{3/2}$, à 4376 et 4384 Å respectivement.

De même, on pourrait espérer obtenir les transitions homologues des autres gaz rares, dont les longueurs d'onde sont voisines.

Enfin, une excitation de ces raies laser en continu n'est pas impossible, mais il faudrait évidemment se placer dans des conditions permettant de produire le spectre d'étincelle de l'argon, celui-ci n'étant pas excité dans les conditions usuelles d'une décharge continue.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. Convert, M. Armand et P. Martinot-Lagarde, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3959.

(2) W. E. Bell, *Appl. Phys. Lett.*, 4, nº 2, 1964, p. 34.

(3) *A multiplet table of astrophysical interest.* U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards.

(Laboratoire de la C. S. F. à Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.)

EFFET RAMAN. — *Obtention des harmoniques et cas de l'excitation par une source cohérente en effet Raman stimulé.* Note (*) de Mme **Geneviève Rivoire**, transmise par M. Jean Lecomte.

Reprenant la méthode quantique utilisée dans une Note précédente, nous obtenons les résultats suivants :

— La raie Stokes, de fréquence $\nu'_2 = \nu - 2\nu_{12}$ peut s'amplifier dans toutes les directions de l'espace mais présente un maximum latéral d'intensité; il en serait de même pour tous les harmoniques Stokes;

— Dans le cas d'excitation par un laser, une raie Stokes ne peut s'amplifier que dans la direction du faisceau laser.

1. Nous utilisons les notations de la Note précédente [1]. Considérons les processus e et f, par lesquels est diffusée la radiation de fréquence $\nu'_2 = \nu - 2\nu_{12}$, avec un vecteur d'onde $\vec{k}'_2$.

Supposons que les seules transitions possibles soient a, b [2], e et f. Le nombre N_{2S} de molécules qui passent, par unité de temps, de l'état 1 à l'état 2 s'écrit

$$\begin{aligned} N_{2S} = \ & N_1\left[P_a + P_e + 2\sqrt{P_a P_e}\cos\left(\left(2\vec{k}' - \vec{k} - \vec{k}_2\right)\vec{X}_1 + \varphi_a - \varphi_e\right)\right] \\ & - N_2\left[P_b + P_f + 2\sqrt{P_b P_f}\cos\left(\left(2\vec{k}' - \vec{k} - \vec{k}_2\right)\vec{X}_2 + \varphi_b - \varphi_f\right)\right]. \end{aligned}$$

Dans le cas d'une source excitatrice incohérente, la valeur moyenne des termes en [cos] est nulle dans l'assemblée de molécules considérée. Dans ce cas, N_{2S} prend la forme simplifiée suivante :

$$(1) \qquad N_{2S} = N_1 P_a - N_2 P_b + N_1 P_e - N_2 P_f \qquad N_{2S} = G + \rho(\nu'_2)\,H$$

dans laquelle G est une fonction indépendante de $\rho(\nu'_2)$ et H la fonction

$$(N_1 - N_2)\,\rho(\nu') - N_2\,\frac{h\nu'^3_2}{c^3}.$$

La radiation de fréquence ν'_2 peut s'amplifier si N_{2S} croît, lorsque $\rho(\nu'_2)$ croît, c'est-à-dire si la condition $H > 0$ est remplie.

Une application numérique montre que, pour des sources excitatrices classiques, la densité de rayonnement Stokes $\rho(\nu')$ reste trop faible pour que la radiation de fréquence ν'_2 puisse s'amplifier.

Dans le cas d'une source excitatrice cohérente, et pour

$$2\vec{k}' - \vec{k} - \vec{k}_1 \neq 0,$$

N_{2S} conserve la forme simplifiée (1) et si $\rho(\nu')$ devient assez grand (cas de l'excitation par laser déclenché), la radiation de fréquence ν'_2 peut s'amplifier dans toutes les directions de l'espace. La direction repérée par le vecteur d'onde $\vec{k}'^0_2$ tel que

$$2\vec{k}' - \vec{k} - \vec{k}'^0_2 = 0$$

est cependant privilégiée : si $\cos(\varphi_f - \varphi_e) > 0$, l'intensité diffusée sur la fréquence ν'_2 présente un maximum latéral dans cette direction.

La relation (2) permet de calculer l'angle θ_2 de $\vec{k}_2'^0$ avec $\vec{k}$; elle donne

$$\theta_2 \# \sqrt{\frac{4\Delta n_0 - 8\Delta n'}{n}}.$$

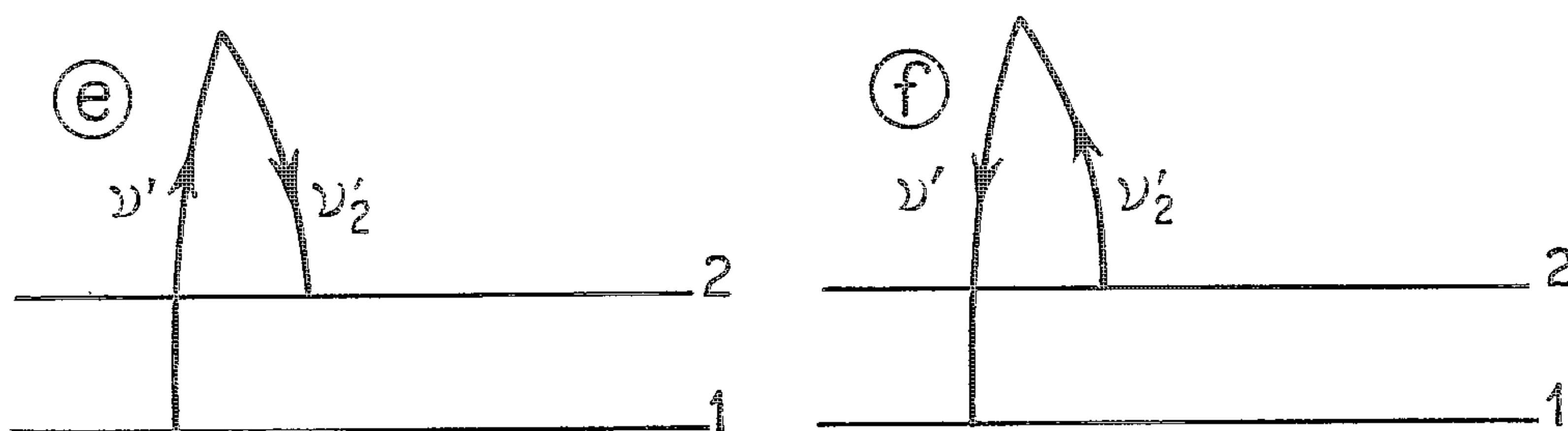


Fig. 1.
Transitions (*e*) et (*f*) avec leurs probabilités.

$$P_e \simeq \rho(\nu')\left[\frac{h\nu_2'^3}{c^3} + \rho(\nu'_2)\right], \qquad P_f \simeq \rho(\nu'_2)\left[\frac{h\nu'^3}{c^3} + \rho(\nu')\right],$$

$$p_e = |p_e|\, e^{i[(\vec{k}'_2 - \vec{k}')\vec{X}_1 + \varphi_e]} \qquad p_f = |p_f|\, e^{i[(\vec{k}' - \vec{k}'_2)\vec{X}_2 + \varphi_f]}.$$

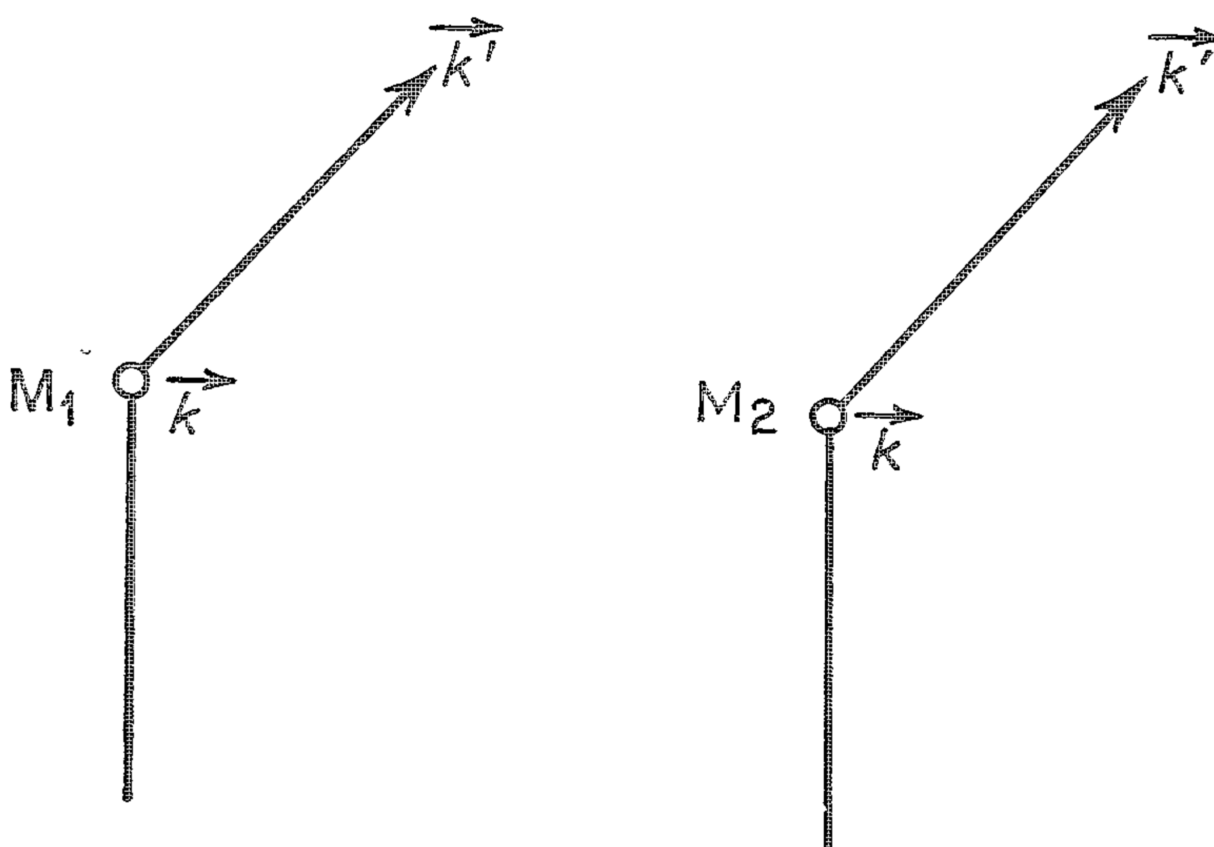


Fig. 2.
Diffusion Raman par deux molécules voisines.

Une application numérique, faite pour le cas de la raie $2 \times 1345\ \text{cm}^{-1}$ du nitrobenzène, conduit à la valeur $\theta_2 \# 4^\circ$: on retrouve l'angle mesuré par Zeiger [3].

Les mêmes raisonnements pourraient être reproduits pour les radiations de fréquence $\nu'_3 = \nu - 3\nu_{12}$, ..., et les résultats obtenus seraient du même type.

2. *Excitation par un laser.* — Nous avons négligé, jusqu'à présent, les interférences possibles entre les ondes émises par deux molécules voisines.

Supposons que deux molécules identiques M_1 et M_2 $(\overrightarrow{M_1M_2} = \vec{R})$ soient excitées par une onde plane cohérente et subissent le processus *a* [(1), (2)] : l'intensité globale diffusée par les deux molécules est proportionnelle à

$$P_a\left(1 + \cos\left(\vec{k'} - \vec{k}\right) \middle| \vec{R}\right).$$

Pour N molécules M_1, M_2, ..., M_N disposées de telle façon que $\left(\overrightarrow{Mn\,Mn + 1}\right)_{\text{moyen}} = \vec{R}$, l'intensité diffusée est proportionnelle à

$$P_a \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \left(\vec{k'} - \vec{k}\right) \vec{R}}{\sin^2 \frac{1}{2} \left(\vec{k'} - \vec{k}\right) \vec{R}}.$$

Cette probabilité n'a une valeur appréciable que si

$$\left(\vec{k'} - \vec{k}\right) \vec{R} = 0.$$

En particulier, si $\vec{R}$ est perpendiculaire à $\vec{k}$ (cas du laser), $\vec{k'}$ *sera parallèle à* $\vec{k}$.

Il semble qu'on pourrait expliquer de cette façon le fait que, lors de l'excitation par un laser, les raies Stokes stimulées ne soient obtenues que dans la direction du faisceau laser.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) G. Rivoire, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4001.

(2) Les transitions *a* et *b* définies à la référence (1) représentent respectivement la diffusion d'un photon $h\nu' = h(\nu - \nu_{12})$, par absorption d'un photon $h\nu$, et la diffusion d'un photon $h\nu$ par absorption d'un photon $h\nu'$.

(3) Zeiger, Tannenwald, Kern et Herendeen, *Phys. Rev. Lett.*, 11, n° 9, 1963, p. 419.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences, 3, rue Arthur-Decès, Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Expériences de double irradiation en Spectroscopie hertzienne gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean Messelyn** et **Raymond Wertheimer**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'excitation simultanée de deux transitions de rotation de SO_2 ayant un niveau d'énergie commun fait apparaître un phénomène lié à cette double irradiation. L'application à une disposition analogue de niveaux de $^{34}SO_2$ permet de mettre en évidence une raie d'absorption invisible avec un spectromètre vidéo classique.

Les transitions de rotation des gaz à faible pression ont déjà été utilisées pour l'étude des phénomènes liés à l'interaction d'un gaz avec deux rayonnements électromagnétiques dont les fréquences correspondent à des transitions qui ont un niveau commun [(1) à (5)].

Les molécules du type toupie asymétrique dont les spectres sont moins bien connus que ceux des toupies symétriques présentent sous ce rapport des possibilités très variées en raison même de l'irrégularité de leur spectre. Les études faites au laboratoire sur l'anhydride sulfureux [(6), (7)], nous ont fourni plusieurs configurations intéressantes. Nous ne nous intéressons ici qu'à celle qui résulte de l'association de raies $6_{06} \to 6_{15}$ et $6_{15} \to 5_{24}$ qui sont représentées schématiquement sur la figure 1.

Il est clair que l'effet le plus intense sera obtenu en saturant la transition $6_{06} \to 6_{15}$ de longueur d'onde voisine de 4 mm et en observant les incidences de cette saturation sur $6_{15} \to 5_{24}$ de longueur d'onde voisine de 1,5 cm. Expérimentalement ces conditions sont difficiles à réaliser en raison de la faible stabilité propre au klystron 4 mm. Étant démunis de stabilisateur pour cette gamme nous avons opéré en régime dynamique.

Pour la molécule $^{32}SO_2$ dont les transitions ci-dessus sont toutes deux visibles au spectroscope vidéo, nous avons utilisé deux méthodes. Dans un premier essai les deux klystrons étaient modulés en fréquence par deux tensions en dents de scie dont les fréquences de répétitions étaient respectivement égales à 50 et 51 Hz de sorte que le phénomène de double irradiation se produisait à la cadence de 1 p/s; cadence qu'il était d'ailleurs facile de ralentir par accord de la fréquence du générateur qui fournissait le 51 Hz. La photographie de la figure 2 représente une des phases du phénomène.

La trace supérieure de l'oscillogramme est un enregistrement de l'absorption correspondant à $6_{06} \to 6_{15}$ qui apparaît dans notre installation comme la dérivée d'une raie d'absorption classique (A_2).

Sur la trace inférieure qui correspond à l'absorption sur la longueur d'onde de 1,25 cm et à l'aplomb du signal de la première trace on note les deux signaux intéressants : la raie d'absorption normale (B_2) qui apparaît comme un signal large et qui contient un signal dérivé beaucoup plus fin (C_2) coïncidant avec le signal 4 mm de la première trace. C'est ce signal étroit

qui résulte de la double irradiation. Il apparaît dès que la raie $6_{06} \to 6_{15}$ approche de la raie $6_{15} \to 5_{24}$, passe par un maximum pour la coïncidence (*fig.* 3) puis diminue et disparaît lorsque $6_{06} \to 6_{15}$ est trop éloignée.

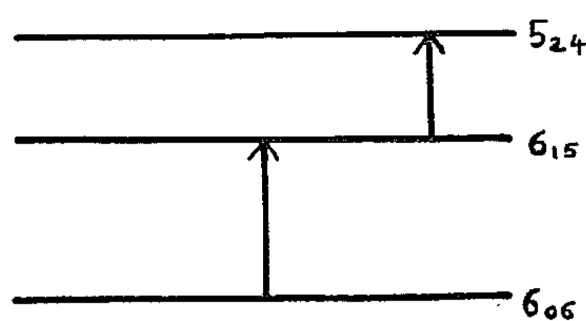


Fig. 1. — Disposition des niveaux d'énergie.

Le klystron centimétrique étant relativement stable on peut observer le phénomène en supprimant le balayage correspondant. On obtient alors les oscillogrammes de la figure 4. La trace supérieure représente toujours

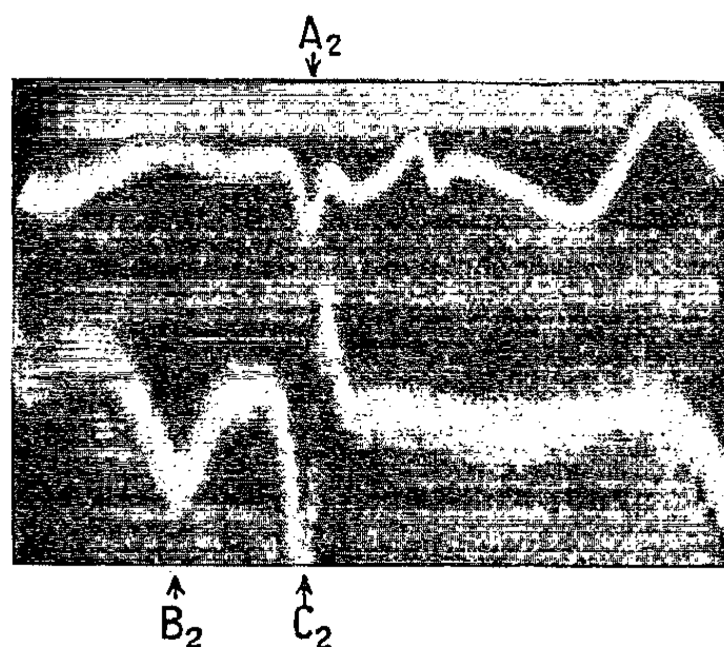


Fig. 2.

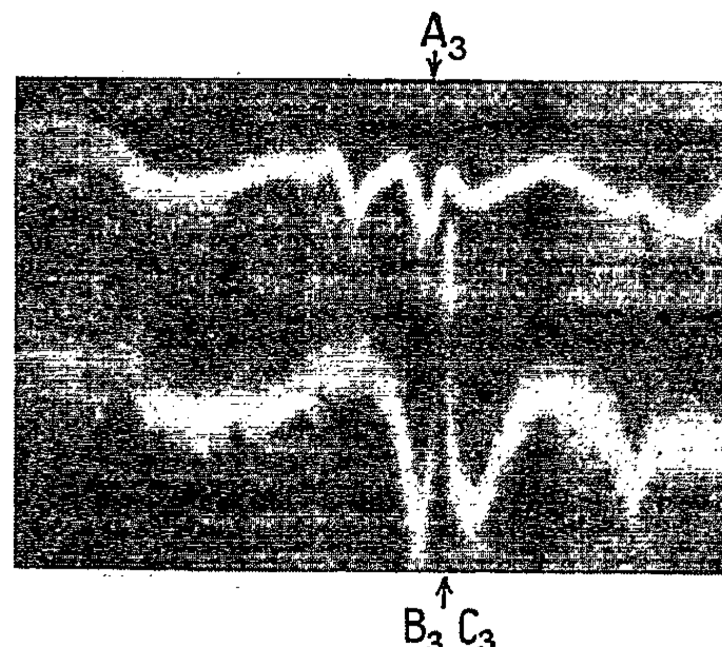


Fig. 3.

la variation de la puissance 4 mm qui sort de la cellule en fonction du balayage du klystron correspondant alors que la seconde trace donne la puissance centimétrique qui sort de la cellule lorsque le klystron correspon-

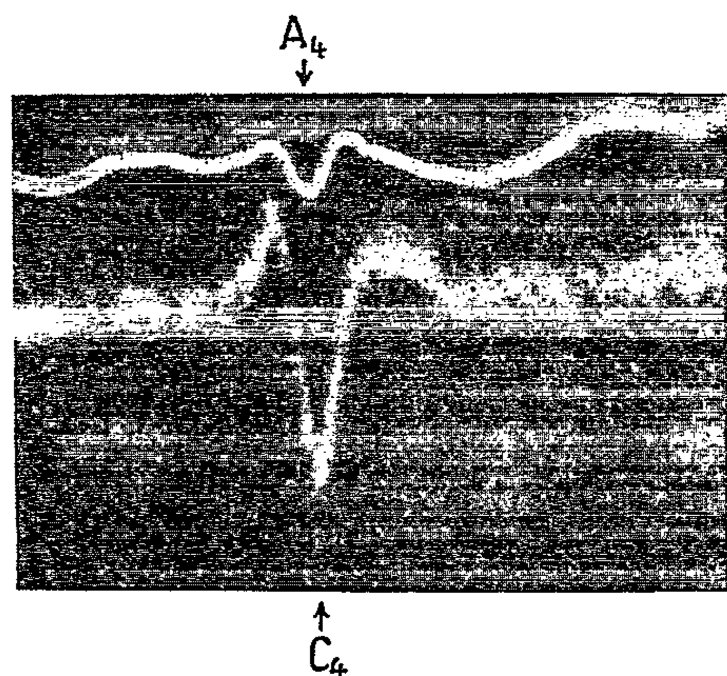


Fig. 4.

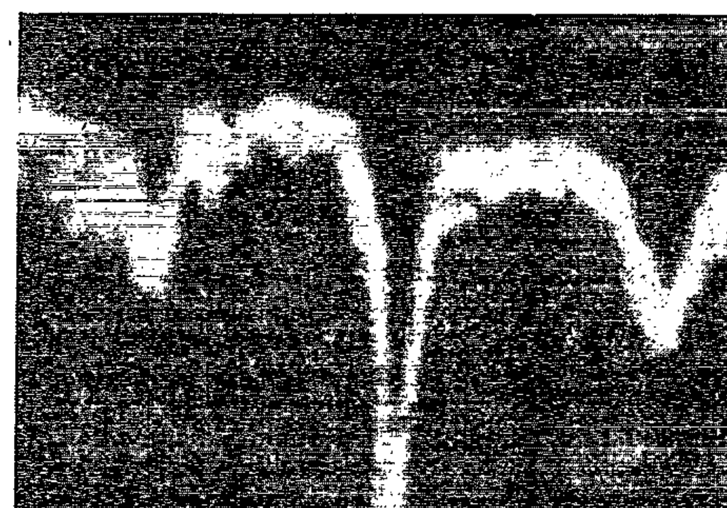


Fig. 5.

dant émet sur une fréquence fixe égale à celle de $6_{15} \to 5_{24}$. Le signal qui figure sur la seconde trace est bien dû au balayage du klystron 4 mm.

Pour la molécule $^{34}SO_2$ l'application du phénomène précédent conduit à un dispositif spectrométrique à double modulation d'un type nouveau. Pour la concentration naturelle de ^{34}S la transition $6_{06} \to 6_{15}$ est tout juste visible au spectroscope vidéo alors que $6_{15} \to 5_{24}$ est invisible dans les mêmes conditions. Cette dernière transition ayant été mesurée (8) grâce à un spectromètre Hughes et Wilson nous avons opéré comme suit :

Le réflecteur du klystron 4 mm est modulé par deux tensions différentes : une tension en dent de scie synchrone du balayage de l'oscillographe à laquelle on superpose une tension carrée à 100 kHz destinée à modifier l'intensité du pompage par glissement rapide de sa fréquence.

Le klystron centimétrique est calé à l'ondemètre sur la fréquence de $6_{15} \to 5_{24}$ et l'on observe l'absorption correspondante en reliant le détecteur de sortie de la cellule à un amplificateur accordé sur 100 kHz.

Une petite recherche de part et d'autre de la fréquence réglée à l'ondemètre permet la mise en évidence de la transition $6_{15} \to 5_{24}$ avec une amplitude notable. La figure 5 représente l'oscillogramme que l'on obtient après détection du signal de sortie de l'amplificateur 100 kHz.

Les améliorations en cours tant du côté de l'électronique que du côté des fréquences doivent permettre une étude quantitative des phénomènes décrits ainsi d'ailleurs que de ceux concernant une disposition analogue au maser à trois niveaux.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) A. Battaglia, A. Gozzini et E. Polacco, *Nuovo Cimento*, 14, 1959, p. 1076.
(2) T. Yajima et K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1668.
(3) T. Yajima, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1594 et 1709.
(4) A. Javan, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1579.
(5) A. di Giacomo, *Nuovo Cimento*, 14, 1959, p. 1082.
(6) A. Bauer, J. Bellet, P. Pouzet et A. Rémy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3148.
(7) A. Bauer et J. Bellet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 873.
(8) W. E. Smith, *Austr.-J. Phys.*, 12, 1959, p. 109.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Lille.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Biréfringence induite par migration ionique dans le verre.* Note (*) de M. **Lucien Prod'homme**, présentée par M. Alfred Kastler.

Une biréfringence nettement dissymétrique a été observée dans des échantillons de verre d'optique initialement dépourvus de tensions, mais soumis à chaud au passage d'un courant électrique continu d'un millier de volts.

On sait que la conduction du courant électrique dans le verre est due essentiellement au déplacement des ions alcalins. Nous avons montré que, dans certains cas, cette migration pouvait être assez importante pour introduire une biréfringence permanente dans des échantillons de verre d'optique dépourvus de tensions avant le passage du courant.

Les essais ont été effectués sur des verres finement recuits dont la teneur en métaux alcalins, notamment en sodium, est comprise entre o et 15 %. L'échantillon étudié est taillé sous forme d'un parallélépipède ayant pour dimensions $15 \times 15 \times 30$ mm. Il est disposé verticalement entre deux électrodes de platine qui sont appliquées à la surface du verre grâce à un bon poli optique. Le bloc de verre est placé dans l'axe d'un four vertical dont la température est maintenue rigoureusement constante à 400°C. A cette température le verre recuit ne subit pas encore de modification structurale. On s'en est assuré en contrôlant l'absence de biréfringence sur un échantillon refroidi, sans avoir subi le passage du courant.

Le traitement électrique consiste à soumettre les échantillons pendant 48 h, d'abord à une tension continue de 1000 V, au cours d'une première expérience, puis de 2 000 V au cours d'une seconde expérience. Les essais ont été faits sur les quatre verres suivants :

1° Un verre d'optique, crown ordinaire, contenant environ 15 % d'oxyde Na_2O a été traité dans ces conditions. Au cours du traitement sous 2 000 V, l'intensité du courant qui atteignait 1200 μA au début de l'expérience s'est abaissée peu à peu pour venir se stabiliser vers la valeur de 7 μA. La surface de contact anodique, observée ensuite au microscope, est apparue finement mais uniformément dépolie, tandis que la surface cathodique était parsemée de cratères ayant toutes dimensions comprises entre 1/100 et 1/10 de millimètre. C'est autour de ces cratères que les atomes de sodium, entraînés par le courant, sont venus constituer des dépôts d'oxyde Na_2O d'un blanc caractéristique. Lorsqu'on observe l'échantillon par les faces qui sont parallèles au sens de passage du courant, on distingue au polariscope une biréfringence nettement dissymétrique dont l'importance est beaucoup plus marquée après un traitement à 2 000 qu'à 1000 V (*voir* figures). Des tensions internes ont pris naissance du côté de l'anode sur la moitié de la longueur de l'échantillon. Du côté de la cathode on ne distingue que de faibles tensions situées

seulement au voisinage immédiat de la surface où les cratères se sont formés. Entre les deux se trouve une zone qui ne paraît pas avoir été perturbée.

2° Un verre de borosilicate observé dans les mêmes conditions, mais ne contenant que 10 % d'oxyde Na_2O a présenté les mêmes phénomènes

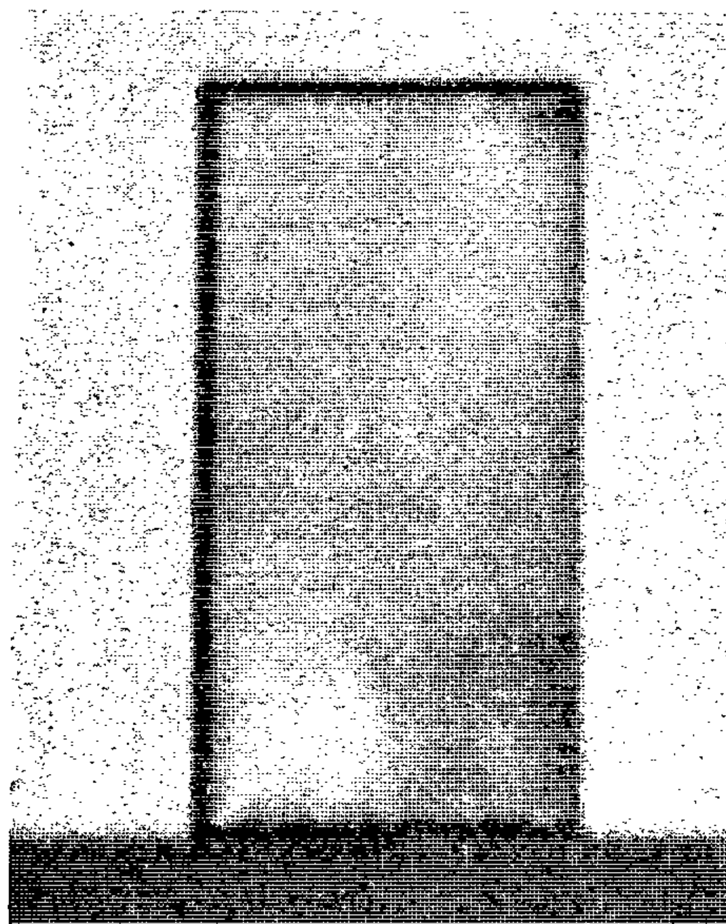


Fig. 1. — Avant traitement électrique.

d'une manière un peu moins accentuée : les cratères sont plus petits et moins nombreux. L'intensité du courant a passé de 600 à environ 5 μA. Les figures de biréfringence sont analogues à celles obtenues avec le verre crown ordinaire, mais le phénomène est un peu moins prononcé.



Fig. 2. — Après un traitement de 48 h sous 1000 V.

3° Un flint dense contenant seulement 5 % d'oxyde de sodium a été examiné dans les mêmes conditions. Après un traitement de 48 h sous 2 000 V l'intensité du courant à travers le verre ne s'est abaissée que de 7 à 1 μA, laissant prévoir ainsi la migration rapidement décroissante des ions sodium. Mais dans ce cas les figures de biréfringence obtenues correspondent à des tensions faibles et sensiblement symétriques.

4° Enfin l'examen d'un baryum-crown ne contenant pas de sodium a montré que ce verre, même après un traitement thermique de 48 h sous 2 000 V ne présentait aucune altération des faces anodique ou cathodique et le contrôle de la biréfringence induite n'a pas révélé la

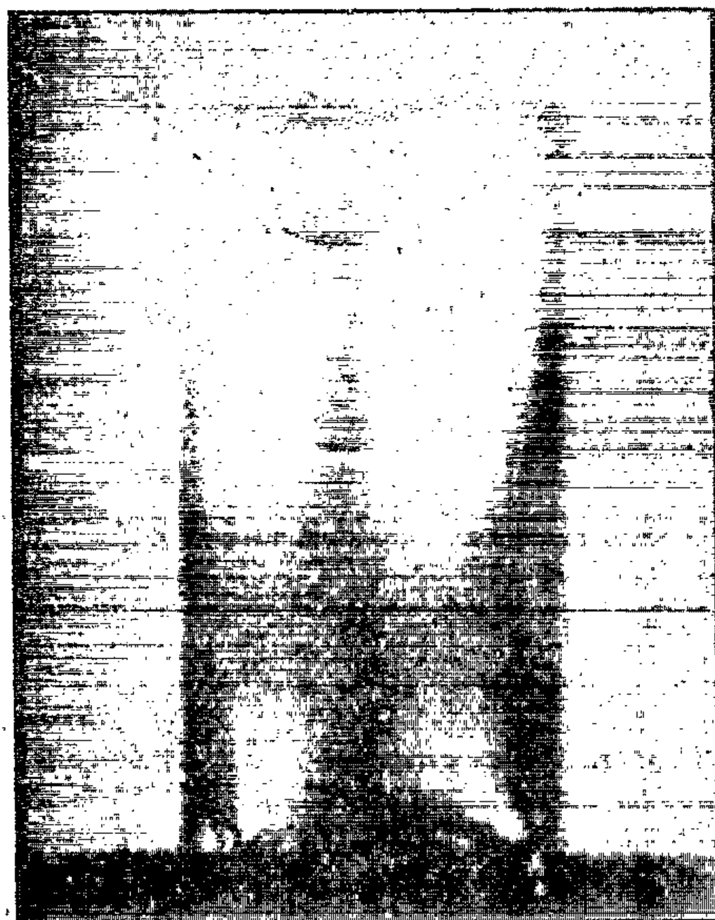


Fig. 3. — Après un traitement de 48 h sous 2 000 V.

Fig. 1, 2 et 3. — Biréfringence dissymétrique induite par le passage d'un courant électrique à l'intérieur d'un verre d'optique crown ordinaire.
(L'échantillon repose sur la surface de contact cathodique.)

présence de tensions décelables. En outre, la faible intensité de courant qui a traversé l'échantillon s'est sensiblement maintenue aux environs de 5 ou 6 μA.

Ces quelques expériences mettent en évidence le transfert des ions alcalins lors du passage d'un courant électrique continu dans le verre. Certains ions sont arrachés à la surface anodique qui se dépolit régulièrement, ainsi qu'à la région sous-jacente qui s'appauvrit en atomes de sodium, devient poreuse et se distend. Des tensions permanentes se développent dans cette couche qu'il est d'ailleurs difficile de repolir correctement. Dans les couches ultérieures, tout se passe comme si les ions enlevés s'étaient frayé un passage par des canaux préférentiels venant

aboutir par un nombre limité de cratères à la face cathodique de l'échantillon. Sur cette face la formation de cratères ne détruit pas uniformément le poli optique et dans le volume sous-jacent il ne se développe que des tensions faibles localisées au voisinage des cratères les plus grands.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(Laboratoire des Verres, C. N. R. S., Institut d'Optique, Paris.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Divers faciès des trichites de corindon.* Note (*) de M. **Jean Schmitt**, présentée par M. Jean Wyart.

En préparant des trichites de corindon à partir de la méthode décrite par Webb [1], il nous a été possible d'observer divers faciès en dehors des aiguilles qui ont atteint jusqu'à 10 mm de long. Les autres formes cristallines qui prennent naissance à côté des trichites sont aussi monocristallines et flexibles. Leurs épaisseurs sont voisines de celles des trichites (10-20 μ).

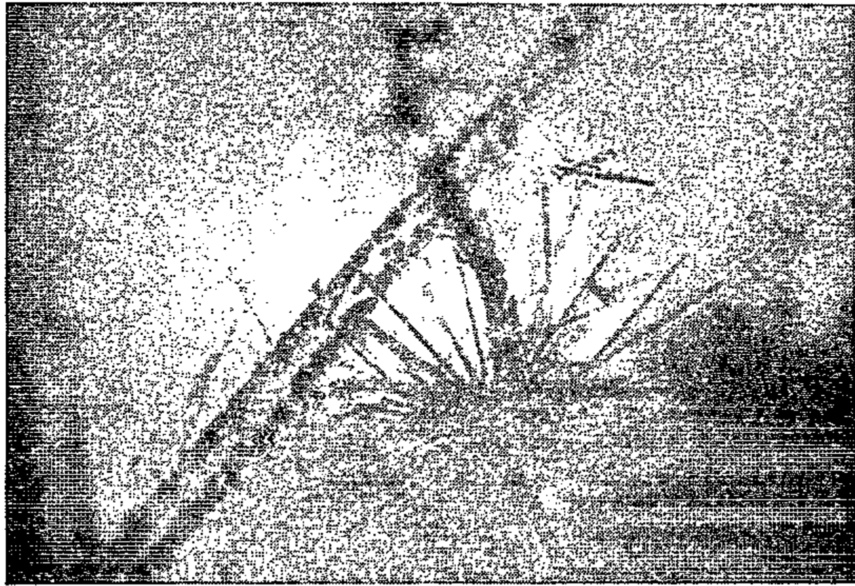
Ces cristaux sont obtenus en faisant passer un courant d'hydrogène humide à 1300°C sur un bain d'aluminium fondu. Il se forme alors des composés volatils (AlO, Al_2O) qui assurent la croissance des trichites de corindon après oxydation. Contrairement à Webb [1] nous n'avons observé sur aucun des cristaux des globules d'aluminium, ce qui peut être dû à un excès d'humidité de l'hydrogène employé.

Les trichites se forment en petits amas blanchâtres sur les parois de la nacelle en alumine contenant l'aluminium fondu. Le support n'étant pas monocristallin, aucune croissance parallèle ne sera observée comme ce fut le cas par Edwards [2]. Ces petites sphères semblent se former à l'extrémité d'une trichite plus courte (*fig.* 1). Les aiguilles observées ne sont pas à bord lisse et elles montrent un aspect hélicoïdal à grand pas (*fig.* 2) ou à pas très petit (*fig.* 3). Il est aussi possible d'observer un canal central ce qui est conforme à l'hypothèse de la croissance à partir d'une dislocation-vis située à la surface du support [2].

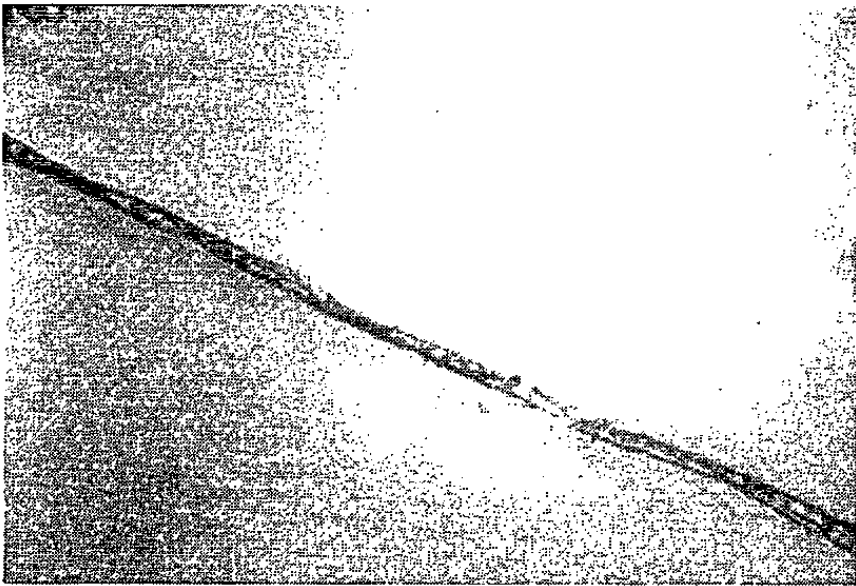
Le second faciès observé est constitué de plaquettes acérées (*fig.* 4 et 5). Ces cristaux sont souvent limités par une sphère de 0,5 mm de diamètre constituée de très fines trichites, ces sphères ne sont pas compactes comme celles observées par Webb [1] et Edwards [2]. De plus certaines de ces lames présentent à différents niveaux des excroissances à base hexagonale.

Explication des Figures.

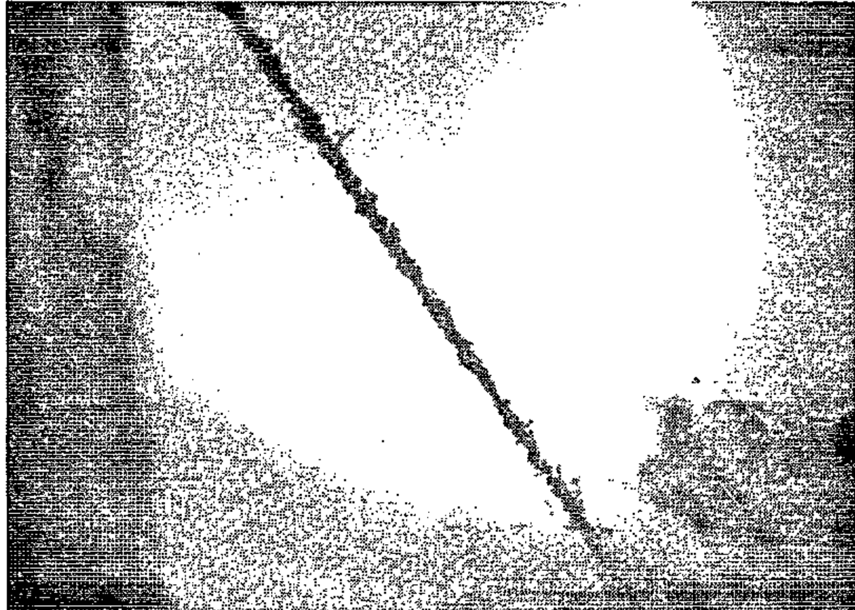
Fig. 1 (G × 120). — Lumière naturelle. Trichite classique, amas de petites trichites supportées par une trichite courte.
Fig. 2 (G × 1000). — Lumière naturelle. Trichite à pas hélicoïdal grand.
Fig. 3 (G × 1000). — Lumière naturelle. Trichite à pas hélicoïdal court.
Fig. 4 (G × 120). — Lumière naturelle. Plaquette à forme acérée.
Fig. 5 (G × 120). — Lumière naturelle. Trichite acérée avec sphère à l'extrémité supérieure.
Fig. 6 (G × 120). — Lumière naturelle. Plaquette sur laquelle on observe les petites pyramides hexagonales.
Fig. 7 (G × 120). — Lumière naturelle. Plaquette ayant à son extrémité une croissance en scalénoèdres ditrigonaux gauches.



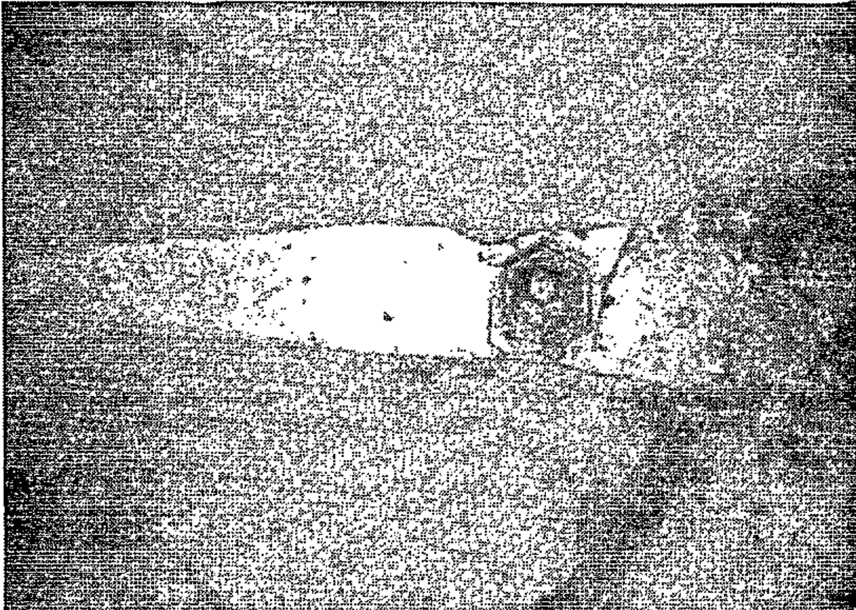
1



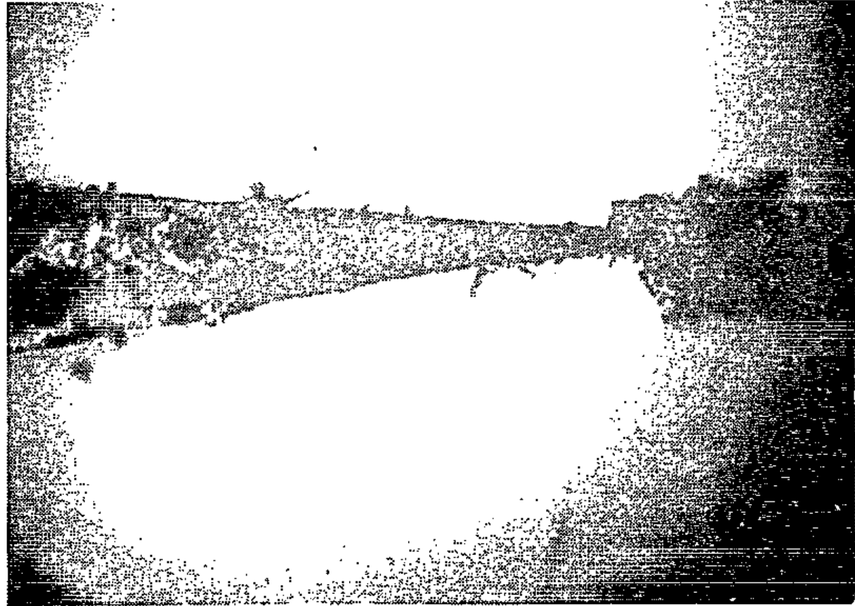
2



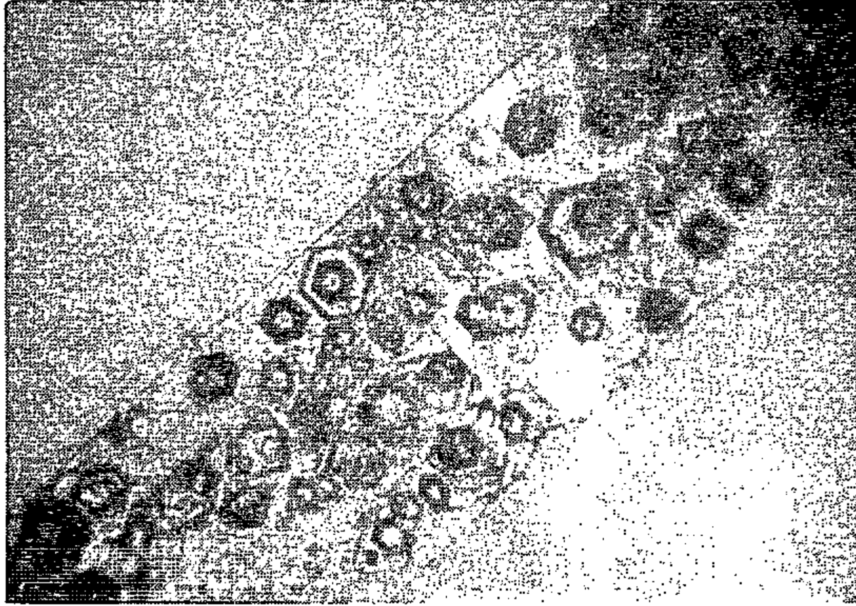
3



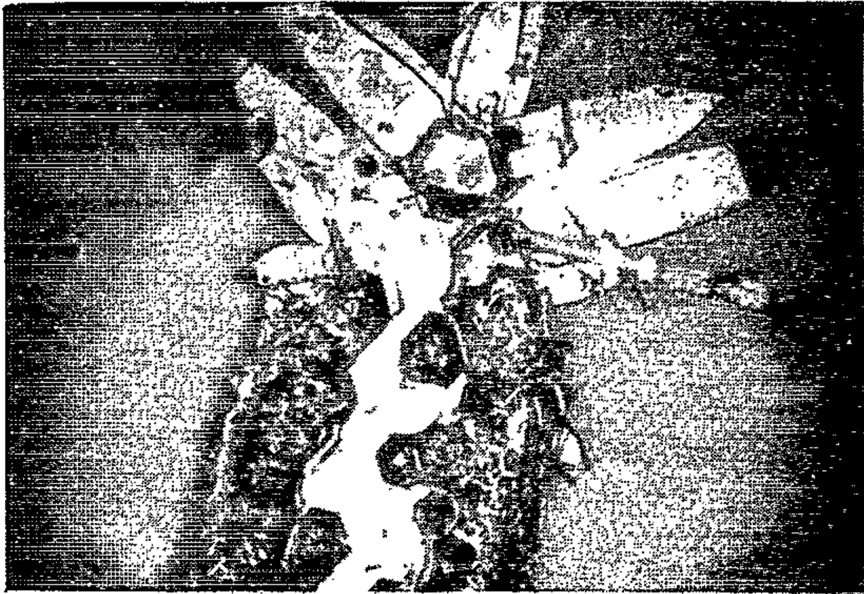
4



5



6



7

A côté de ces faciès, une troisième forme en plaquettes larges a été observée. Leur longueur est de 10 mm environ, leur largeur 1 mm et leur épaisseur 10 à 20 μ. Ces plaquettes (*fig.* 6 et 7) sont constituées par un accollement de pyramides à base hexagonale dont les directions [001], [100], [110] sont parallèles. Ces pyramides sont de dimensions plus faibles que la plaquette. Au sommet de certaines de ces plaquettes, on observe une croissance de scalénoèdres ditrigonaux gauches dont l'axe [001] est confondu avec l'axe [100] de la base hexagonale de la plaquette.

Ainsi en faisant varier les conditions de sursaturation et de température du milieu cristallogène, il est possible d'obtenir des trichites, des plaquettes ou des plaquettes larges.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) W. W. WEBB et W. D. FORGENG, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 12, 1957, p. 1449-1454.
(2) P. L. EDWARDS et R. Y. HAPPEL, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 3, 1962, p. 826-832.
(3) P. L. EDWARDS et R. Y. HAPPEL, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 3, 1962, p. 943-948.

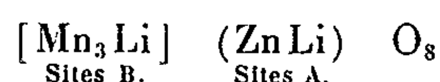
(Compagnie Française Thomson-Houston, Département des Techniques nucléaires, Laboratoire des Matériaux.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de deux types d'ordre dans le spinelle* $Mn_3Li_2ZnO_8$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Joubert** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

La substitution de Ti^{4+} par Mn^{4+} dans le titanate $Ti_3Li_2ZnO_8$ [1] conduit à un composé $Mn_3Li_2ZnO_8$ isomorphe du précédent. La structure est du type spinelle avec un ordre 1/3 des cations sur les sites octaédriques comme dans le cas du titanate, mais un refroidissement lent permet de faire apparaître un ordre supplémentaire 1/1 sur les sites tétraédriques.

La préparation de $Mn_3Li_2ZnO_8$ est assez délicate. Plusieurs procédés ont été expérimentés. La seule méthode qui conduit à un produit pur et bien cristallisé consiste à calciner pendant 12 h à 550°C un mélange en quantités stœchiométriques de MnO_2, CO_3Li_2 et ZnO. On élève ensuite progressivement la température jusqu'à 750°C. Toutes ces opérations sont effectuées sous atmosphère d'oxygène.

L'étude aux rayons X d'un échantillon trempé à 750°C montre qu'on a une phase unique cubique, faces centrées, de type spinelle (tableau I). L'étude des intensités montre que la répartition atomique dans ce composé est la suivante :



$$\underset{\text{Sites B.}}{[Mn_3Li]}\ \underset{\text{Sites A.}}{(ZnLi)}\ O_8$$

comme dans les titanates correspondants la totalité des cations tétravalents se trouvent sur les sites octaédriques et les atomes de lithium se répartissent à égalité entre les deux sites.

Si l'on effectue une trempe sur un échantillon recuit longuement à 600°C les diagrammes de diffraction font apparaître en plus des raies caractéristiques de la phase spinelle de nombreuses réflexions supplémentaires. On se trouve en présence d'une phase cubique simple (tableau I). Les réflexions supplémentaires observées sont des raies de surstructures dues à un ordre 1/3 des cations tétra et monovalents sur les sites octaédriques. Les règles d'extinctions et les intensités montrent une totale isomorphie avec le titanate de lithium-zinc [1]. On a ici la répartition atomique suivante dans le groupe $P4_332$ (ou $P4_132$) :

$4Li^+$	en 4 (*b*)		
$12Mn^{4+}$	» 12 (*d*)	avec	$x \sim 3/8$
$4Zn^{++} + 4Li^+$	» 8 (*c*)	»	$x \simeq 0$
$24O^=$	» 24 (*e*)	»	$x = y \sim 1/8$, $z \sim 3/8$
$8O^=$	» 8 (*c*)	»	$x \sim 3/8$

En effectuant un recuit de quelques heures à 350°C du produit précédent suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante on obtient une nouvelle phase. Il s'agit encore d'une phase cubique simple mais qui se distingue de la précédente par l'apparition de quelques raies

supplémentaires (200) et par la modification des intensités des raies caractéristiques du groupe spinelle (celles obéissant aux règles d'extinction du groupe $Fd3m$). Ce phénomène s'interprète facilement dans l'hypothèse d'un ordre 1/1 des cations mono et bivalents sur les sites tétraédriques qui viendrait se superposer à l'ordre 1/3 des cations déjà existant sur les sites octaédriques.

TABLEAU I.

Formule.	Phases.	a_0.	Groupes d'espace.	Couleurs.	D_x (g/cm³).
$Mn_3Li_2ZnO_8$.....	Désordonnée	8,275 ± 0,003 Å	$Fd3m$	Noir	4,363
	Ordre sur les sites octaédriques	8,193 ± 0.003 Å	$P4_33\,2$	Violet	4.495
	Ordre sur les sites octaédriques et tétraédriques	8.192 ± 0,003	$P2_13$	»	4.495

La seule extinction observée : $00l$ n'existent qu'avec $l = 2n$ et la valeur des intensités des raies supplémentaires observées conduisent au groupe d'espace $T^4(P2_13)$ avec la répartition atomique suivante :

12 Mn	en 12 (b)	avec	$x \sim 1/8$, $y \sim 3/8$, $z \sim 7/8$
4 Li	» 4 (a)	»	$x \sim 5/8$
4 Li	» 4 (a)	»	$x \sim 1/4$
4 Zn	» 4 (a)	»	$x \sim 0$
12 O_I	» 12 (b)	»	$x = y \sim 1/8$, $z \sim 3/8$
12 O_{II}	» 12 (b)	»	$x = z \sim 1/8$, $y \sim 7/8$
4 O_{III}	» 4 (a)	»	$x \sim 3/8$
4 O_{IV}	» 4 (a)	»	$x \sim 7/8$

Cette répartition rend parfaitement compte des valeurs des intensités observées.

Pour les sites tétraédriques seuls on observe une répartition cubique à faces centrées, identique à celle observée pour Zn et S dans la blende. Un ordre identique sur les sites tétraédriques a été observé par Braun [2] dans le cas du ferrite de lithium-chrome (Cr_4FeLiO_8). Contrairement à ce qui se produit habituellement, les intensités des réflexions déjà existantes dans la forme désordonnée sont fortement affectées par le passage à l'état ordonné. La réflexion 222 par exemple a comme facteur de structure

$$F_{222} = 2j(2f_B - 4f_{O^=})$$

dans le cas complètement désordonné (calculé avec $u = 3/8$) tandis que dans le cas où les sites tétraédriques sont ordonnés, on trouve

$$F_{222} = 2j(2f_B - 4f_{O^=}) + (f_{Zn} - f_{Li})$$

(calculs effectués avec les paramètres de position idéaux), ici

$$f_B = \frac{3f_{Mn} + f_{Li}}{4}.$$

On peut remarquer que le terme supplémentaire s'annule avec le désordre où l'on a un facteur atomique de diffusion moyen égal à $(f_{Zn}+f_{Li})/2$ pour les sites tétraédriques.

Dans le tableau II nous donnons le dépouillement d'un diagramme de rayons X effectué à la longueur d'onde du fer à partir d'un échantillon complètement ordonné.

TABLEAU II.

hkl.	I_{obs}.	d_{obs} (Å).	*hkl*.	I_{obs}.	d_{obs} (Å).
1 1 0.........	13	5,75	4 1 1......... / 3 3 0.........	2	1,926
1 1 1.........	33	4,74	3 3 1.........	2,5	1,876
2 0 0.........	22	4,09	4 2 0.........	6	1,829
2 1 0.........	24	3,65	4 2 1.........	3	1,784
2 1 1.........	9	3,33	3 3 2.........	0	-
2 2 0.........	39	2,90	4 2 2.........	13	1,671
2 2 1.........	∼0	2,73	4 3 0.........	0	-
3 1 0.........	1	2,59	5 1 0......... / 4 3 1.........	2	1,606
3 1 1.........	100	2,46	3 3 3......... / 5 1 1.........	49	1,574
2 2 2.........	5	2,36	5 2 0......... / 4 3 2.........	2,5	1,520
3 2 0.........	2	2,27	5 2 1.........	0	-
3 2 1.........	2	2,19	4 4 0.........	57	1,448
4 0 0.........	30	2,04			
4 1 0......... / 3 2 2.........	1	1,986			

L'étude par analyse thermique différentielle permet de mettre en évidence deux accidents thermiques très nets : le premier à 720 ± 20°C, le deuxième beaucoup plus important à 1010°C.

Le premier accident correspond au passage du spinelle ordonné sur les sites octaédriques au spinelle complètement désordonné. L'analyse aux rayons X de produits trempés au-dessus de 720°C montre qu'on obtient toujours le spinelle complètement désordonné. La variation d'énergie correspondant à cet accident thermique est très proche de celle observée dans le cas de la transition de Fe_5LiO_8 [3].

Le deuxième accident thermique s'observe à la montée en température aussi bien qu'au cours de la descente. Tous les essais de trempe au-dessus de 1010°C conduisent au spinelle désordonné. Il ne s'agit pas non plus du point de fusion. On a affaire ici à une transformation rapidement réversible. Seule une étude aux rayons X effectuée à haute température permettra d'identifier la phase stable au-dessus de 1010°C.

L'étude par analyse thermique différentielle ne nous a pas permis de détecter d'accident thermique correspondant à la création du désordre sur les sites tétraédriques. En effectuant systématiquement des recuits et des trempes entre 350 et 500°C on parvient à localiser la température de désordre sur ces sites entre 350° (début de désordre) et 400°C (désordre total). L'étalement du phénomène sur plusieurs dizaines de

degrés explique peut-être pourquoi il passe inaperçu au cours des analyses thermiques. Des recuits systématiques à différentes températures effectués sur un produit complètement désordonné ne permettent pas d'obtenir un produit ordonné seulement sur les sites tétraédriques. L'apparition des réflexions caractéristiques de cet ordre est toujours accompagnée d'une apparition simultanée des réflexions caractéristiques de l'établissement de l'ordre 1/3 sur les sites octaédriques.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. Durif et J.-C. Joubert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2471; J.-C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 92.

(2) P. B. Braun, cité par E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 295-365 et 403-443.

(3) E. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31, 1958, p. 108.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
B. P. n° 319, *chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)*

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductibilité électrique des cristaux à structure de nickeline.* Note (*) de MM. **Jacques Suchet**, **Daniel Calecki** et **Kieu Van Con**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Explication de l'existence d'un état métallique au-dessous du point de Curie (ou de Néel) par la probabilité élevée des transitions électroniques entre les états *d* localisés et les états *p* antiliants.

La plupart des composés binaires équiatomiques d'éléments de transition cristallisent dans la structure $B\,8_1$ de la nickeline. Les uns ont une conductibilité métallique tandis que les autres sont des semi-conducteurs. Pearson (1) a proposé d'interpréter l'environnement sensiblement octaédrique de chaque atome en faisant intervenir des liaisons trigonales p^3 qui résonnent entre deux groupes de trois voisins et a suggéré que la conductibilité métallique provenait de liaisons directes entre cations, lorsque le rapport des axes c/a était inférieur à 1,6. Cette hypothèse ne rend toutefois pas compte de tous les résultats expérimentaux [TiS métallique avec $c/a \sim 1,9$ (2)]. Un autre critère, dû à Dudkin (3) est purement empirique. Goodenough (4) a remarqué que l'arrangement hexagonal compact des anions dans la structure $B\,8_1$ comprenait, outre les sites octaédriques normaux, pour les cations, des sites bipyramidaux dans lesquels la distance de ces derniers est inférieure de 15 % et favorise un lien direct. Cette hypothèse est discutable car, si l'on apprécie la probabilité de passage en interstitiel par la comparaison de la distance cation interstitiel-anion D, du rayon ionocovalent de l'anion r (5) et du rayon ionique du cation interstitiel r', les valeurs croissantes du rapport $(D - r)/r'$ ne font pas apparaître clairement la succession de semi-conducteurs et de métaux.

L'un de nous (6) a abordé le problème en appliquant à ces composés le critère magnétique et montré que, s'il confirmait l'existence de liaisons p^3 pour CrSb, CrSe, CrTe, MnAs, MnSb, MnTe, etc., le nombre de spins était au contraire inférieur de 2 à la valeur attendue pour d'autres composés, de conductibilité métallique. Il a suggéré qu'un champ cristallin élevé, de symétrie octaédrique, entraîne la désorientation de 2 électrons qui forment des orbitales hybrides d^2p, de même symétrie que les orbitales p^3, tandis que le niveau p devient incomplet (CoS, NiAs, *fig.* 1*a*). Il avait appelé « semi-conducteurs » les composés du premier groupe et métaux ceux du second.

En fait, on peut seulement inférer pour les premiers, dans la terminologie de la théorie des bandes, l'existence de bandes de valence et de conduction p à forte courbure, se recouvrant si l'ionicité est négative (MnBi, *fig.* 1*b*) et séparées dans le cas contraire par une énergie d'activation. Si nous revenons au point de vue habituel des chimistes, nous dirons que ces deux bandes d'énergie correspondent aux états $4p$ liants

et antiliants [7]. Mais il existe également un état $3d$ qui, en l'absence d'électrons $4s$, est très proche des états $4p$, et le niveau localisé correspondant peut occuper par rapport aux bandes p différentes positions recensées par Albers et Haas [8]. On prévoit alors, outre la semi-conductibilité par bandes ou par sauts, la possibilité d'une conductibilité métallique où le nombre des porteurs, toutefois, ne dépasse guère l'ordre de 10^{22} (*fig.* 1c).

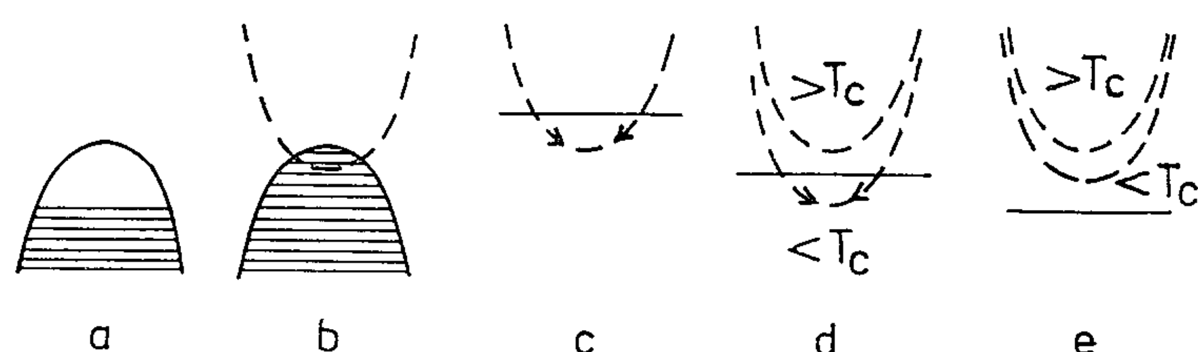


Fig. 1. — Différents schémas de bandes possibles (états antiliants en pointillé).

Les modèles ci-dessus ne tenaient pas compte des perturbations que l'existence d'un ordre ferro- ou antiferromagnétique était susceptible d'apporter. L'aspect théorique en a été traité pour les semi-conducteurs par bandes par Irkhin et Turov [(9), (10)] : l'expression générale de l'énergie d'activation est alors

$$E - \alpha\mu,$$

où E est sa valeur en électrons-volts dans le domaine paramagnétique, μ la valeur moyenne en magnétons de Bohr du moment atomique à

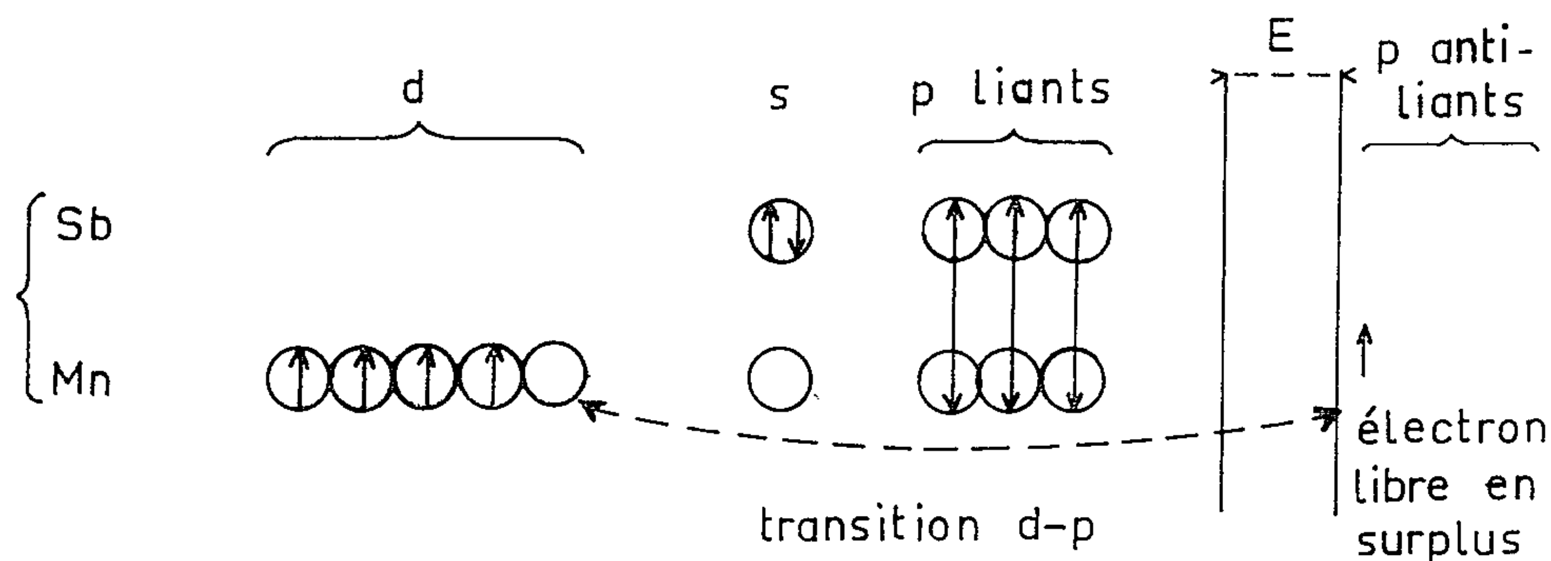


Fig. 2. — Représentation sommaire des transitions *d-p* dans MnSb.

l'intérieur d'un domaine, et α un coefficient dépendant de l'énergie d'interaction élémentaire entre un électron d localisé et un porteur libre du semi-conducteur. L'un de nous [11], utilisant un modèle plus simple, a récemment retrouvé le même résultat. Pour apprécier α, nous remarquerons que l'interaction entre les deux groupes d'électrons ci-dessus dépend de la probabilité des transitions d-p, et que celles-ci ne peuvent avoir lieu que s'il existe un état d susceptible d'être rempli momentanément par un électron p de spin orienté parallèlement aux moments atomiques (*fig.* 2). α sera donc sensiblement nul lorsque les atomes du

métal de transition auront dans le cristal la configuration électronique d^n avec $n \geqq 5$ et il sera au contraire élevé lorsque $n < 5$ (en particulier si $n = 4$), en raison de la tendance de l'atome à fixer un cinquième électron. Dans le second cas, si E est faible et que μ soit élevé, on pourra passer à l'état métallique en dessous de la température de couplage T_c (*fig.* 1 *d*). Dans le premier cas, l'énergie d'activation ne changera guère lorsque l'ordre magnétique s'instaurera (*fig.* 1*e*).

On sait que, parmi les composés pour lesquels le critère magnétique confirme l'existence de liaisons par orbitales p^3, plusieurs ont une courbe de résistivité anormale en fonction de la température, présentant un maximum au voisinage de T_c. Ceci a notamment été observé sur MnAs ([12]), MnSb ([13]), CrSb ([14]), MnTe ([15]) et CrTe ([16]). Dans la région paramagnétique la loi exponentielle de la décroissance, caractéristique des semi-conducteurs, est nette pour CrSb et MnTe. Dans le domaine du couplage, nous avons vérifié que la loi linéaire, caractéristique des métaux, était suivie pour CrSb (*fig.* 1*d*) et CrTe. Nous savons qu'il en est de même pour MnSb ([8]). Par contre, la loi suivie par MnTe est différente ([17]) et correspond à un semi-conducteur dégénéré (*fig.* 1 *e*). Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les remarques précédentes puisque Mn possède la configuration d^5 dans MnTe. La position du maximum de résistivité au voisinage de T_c s'y explique par l'intervention de la composante de résistivité due au désordre des spins, comme l'un de nous l'avait montré ([18]). Pour MnAs, MnSb, CrTe (d^4) et CrSb (d^3), dans la mesure où il s'agirait de semi-conducteurs par bandes, la valeur élevée du coefficient α expliquerait l'annulation de l'énergie d'activation, E n'y excédant pas quelques dixièmes d'électron-volt.

La plupart des auteurs qui ont tracé la courbe de résistivité en fonction de la température de ces composés ont mentionné leur non-reproductibilité ainsi qu'un hystérésis important au voisinage de T_c. Si l'existence d'atomes interstitiels indiquée par Goodenough ([4]) ne peut rendre compte du partage des composés à structure de nickeline en semi-conducteurs et métaux, elle peut, en revanche, expliquer cet hystérésis. Roberts ([19]) a observé, par diffraction de neutrons sur le composé métallique MnBi, où le rapport $(D - r)/r'$ vaut 1,29, que 10 % des atomes Mn passaient en position interstitielle lorsque la température s'élevait au-dessus du point de Curie. La proportion d'atomes déplacés dans les cristaux non métalliques est certainement bien moindre, mais peut suffire à provoquer la non-superposition des courbes, notamment dans CrTe et MnSb, où le rapport $(D - r)/r'$ vaut 1,15 et 1,12, et dans les compositions non stœchiométriques $Cr_{1-x}Te$, où la présence de lacunes augmente le nombre d'arrangements possibles des défauts de structure et leur mobilité. L'un de nous ([16]) a effectivement décelé une légère variation des paramètres au passage du point de Curie dans $Cr_{1-x}Te$.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) W. B. Pearson, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 886.

(2) H. G. Grimmeiss, A. Rabenau, H. Hahn et P. Ness, *Z. Elektrochemie* (Dtsch), 65, 1961, p. 776.

(3) L. D. Dudkin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 1203.

(4) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New-York, 1963.

(5) J.-P. Suchet, *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962.

(6) J. P. Suchet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2080.

(7) J. B. Goodenough, Communication personnelle.

(8) W. Albers et C. Haas, *Phys. Rev. Lett.* (U. S. A.) (sous presse).

(9) U. P. Irkhin et E. A. Turov, *Fiz. Met. Metalloved.* (U. R. S. S.), 4, 1957, p. 9.

(10) U. P. Irkhin, *Trudy Inst. Fiz. Met. Ural*, Fil. Akad. Nauk U. R. S. S., 20, 1958, p. 95.

(11) D. Calecki, *Intern. Conf. Semi-cond. Phys.* (Paris, 1964) (sous presse).

(12) C. Guillaud, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 223.

(13) G. Fischer et W. B. Pearson, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 1010.

(14) T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, 1957, p. 1344.

(15) E. Uchida, H. Kondoh et N. Fukuoka, *J. Phys. Soc. Jap.*, 11, 1956, p. 27.

(16) Kieu Van Con et J.-P. Suchet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2823.

(17) W. Albers, Communication personnelle.

(18) J.-P. Suchet, *Physica Status Solidi*, 2, 1962, p. 167.

(19) B. W. Roberts, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 104, 1956, p. 607.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue-Meudon, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la structure de l'état excité des centres* F *dans les halogénures de césium.* Note (*) de MM. **Jean Margerie** et **Robert Romestain**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié récemment le dichroïsme circulaire magnétique [(1), (2), (3)] et l'effet Faraday paramagnétique [(1), (4)] associés à la bande F de divers halogénures alcalins. Ces études ont démontré l'existence d'une structure Δ dans l'état excité Γ_{4u} du centre F; elle n'est pas résolue dans l'absorption optique ordinaire, car elle reste beaucoup plus petite que la largeur de la bande F. Il s'agit très vraisemblablement d'une structure spin-orbite. L'expérience montre qu'elle est inversée, le doublet Γ_6 a une énergie *supérieure* au quadruplet Γ_8, en opposition à ce qui se passe dans les atomes alcalins libres, pour lesquels le doublet $^2P_{1/2}$ possède une énergie plus petite que le quadruplet $^2P_{3/2}$. Ces études n'ont porté jusqu'ici que sur des halogénures cristallisant dans le système cubique à faces centrées. Il nous a paru intéressant de les étendre au cas de CsCl et CsBr qui cristallisent dans le système cubique simple. Ces sels ont une bande F qui se distingue à plusieurs titres de celle des autres halogénures alcalins : Elle ne satisfait pas à la *même* relation de Mollwo-Ivey (5) et elle présente une résolution partielle à basse température [(5), (6)]. On distingue au moins trois composantes dans la bande F de CsCl et au moins deux dans celle de CsBr (*voir fig.* 1 et 2, les courbes donnant les coefficients d'absorption *k* de ces cristaux). L'origine de cette structure a donné lieu à de nombreuses hypothèses : distorsion du réseau au voisinage du centre F, quasi-superposition de plusieurs niveaux électroniques excités différents, structure spin-orbite. Or, dans les deux premières hypothèses, le dichroïsme circulaire paramagnétique de la bande F de CsCl et CsBr ne devrait pas présenter de particularité remarquable. Au contraire, si la structure décrite par Rabin et Schulman (6) est une structure spin-orbite partiellement résolue, on doit observer, à basse température, un dichroïsme circulaire magnétique beaucoup plus intense pour CsCl et CsBr que pour les autres halogénures alcalins dont la structure spin-orbite Δ n'est pas résolue, et pour lesquels le dichroïsme circulaire paramagnétique associé à l'une des composantes de structure fine se trouve contrebalancé (1) par celui (de sens inverse) associé à l'autre composante.

Nous nous proposons dans la présente Note, de décrire des expériences réalisées sur CsCl et CsBr; elles montrent qu'effectivement le dichroïsme circulaire paramagnétique des bandes F de ces deux cristaux apparaît particulièrement intense et que, par suite, la structure partiellement résolue en absorption optique est, tout au moins pour la plus grande partie, due au couplage spin-orbite dans le niveau excité Γ_{4u}. Nous avons employé un monocristal de CsBr, d'épaisseur 2,65 mm, coloré additi-

vement à 510°C en présence de vapeur de potassium et un monocristal de CsCl, d'épaisseur 1,80 mm, coloré par irradiation aux rayons X à la température ambiante et refroidi aussitôt après pour limiter sa décoloration thermique. Nous avons mesuré leurs spectres d'absorption optique dans des champs de 0 et de ± 8 600 Oe, à 1,85°K, en lumière circulairement polarisée se propageant suivant la direction du champ magnétique. Nous en avons déduit les coefficients d'absorption individuels $k_{1/2}^{\sigma+}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+}$ des deux sous-niveaux Zeeman $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ de l'état fondamental, en lumière σ^+. Les résultats sont reportés sur les figures 1 et 2 respectivement pour CsCl et pour CsBr. En traits pleins, l'absorption

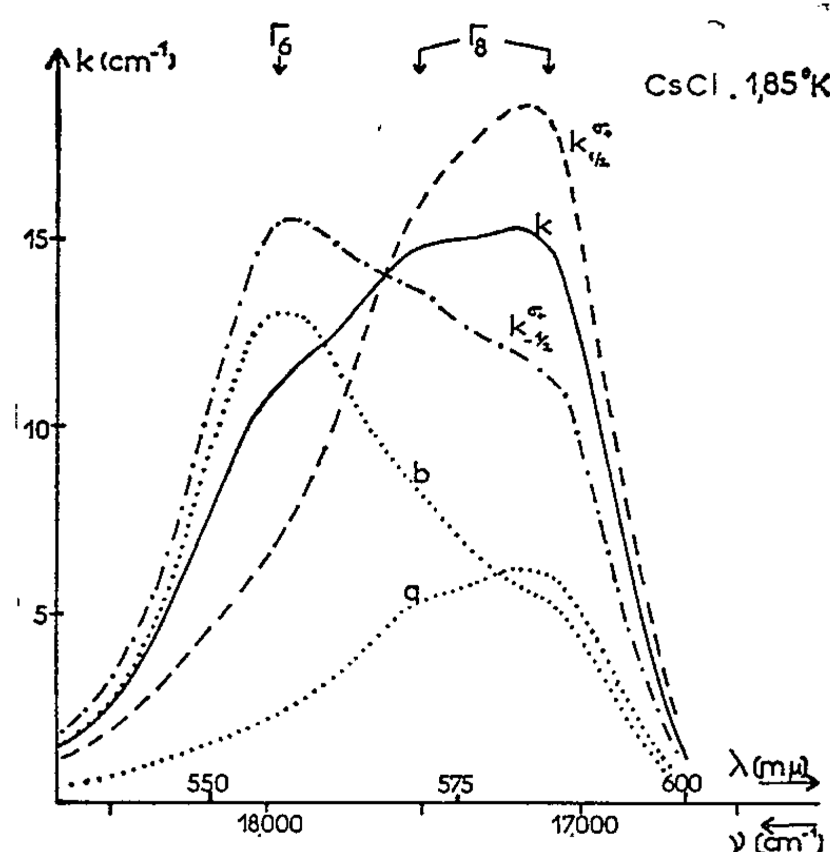


Fig. 1.

optique ordinaire en champ nul : $k = 1/2(k_{1/2}^{\sigma+} + k_{-1/2}^{\sigma+})$. En tirets, l'absorption $k_{1/2}^{\sigma+}$, en traits mixtes $k_{-1/2}^{\sigma+}$.

On peut prendre un modèle [(1), (4)] dans lequel on assimile la bande F aux raies de résonance d'un atome alcalin : ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$. On devrait alors observer pour $k_{1/2}^{\sigma+}$ une raie d'intensité 2 à l'emplacement de D_1 et une raie d'intensité 1 à l'emplacement de D_2. Pour $k_{1/2}^{\sigma+}$, on attend une seule raie d'intensité 3 à l'emplacement de D_2. La figure 2 montre que c'est qualitativement ce qu'on observe pour CsBr si l'on place D_1 à 619 mμ et D_2 à 642 mμ. Toutefois, l'accord n'est pas quantitatif. La figure 2 montre, en pointillés, la décomposition de la courbe $k_{-1/2}^{\sigma+}$ en deux composantes a et b : $a = k_{1/2}^{\sigma+}/3$ et $b = k_{-1/2}^{\sigma+} - a$. La courbe b qui représente D_1 a une intensité correcte (∼ 2 fois celle de a), mais elle présente une nette dissymétrie avec une aile vers les faibles fréquences. De même, $k_{1/2}^{\sigma+}$ (qui représente D_2) a une aile vers les grandes fréquences.

La figure 3 montre comment on peut analyser empiriquement les mêmes courbes expérimentales $k_{1/2}^{\sigma+}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+}$ de CsBr chacune en deux composantes plus symétriques : D_1 (618 mμ soit 16 190 cm⁻¹) et D_2

(643 mμ soit 15 560 cm^{-1}). Les probabilités de transitions, suggérées par cette analyse empirique (aire sous les courbes composantes), s'écartent assez notablement de celles d'un atome alcalin libre, comme le montre le tableau I. On peut se demander si ce résultat provient d'une erreur expérimentale systématique qui nous aurait fait sous-estimer la différence $k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+}$: par exemple une polarisation imparfaite de la lumière employée ou sa dépolarisation par l'échantillon. En fait, nous avons mesuré ces dépolarisations et introduit la faible correction nécessaire ($\leq 10\%$) dans les courbes des figures 1 et 2. Le cas de CsCl ressemble beaucoup à celui de CsBr, mais, en plus, il apparaît une troisième composante dans

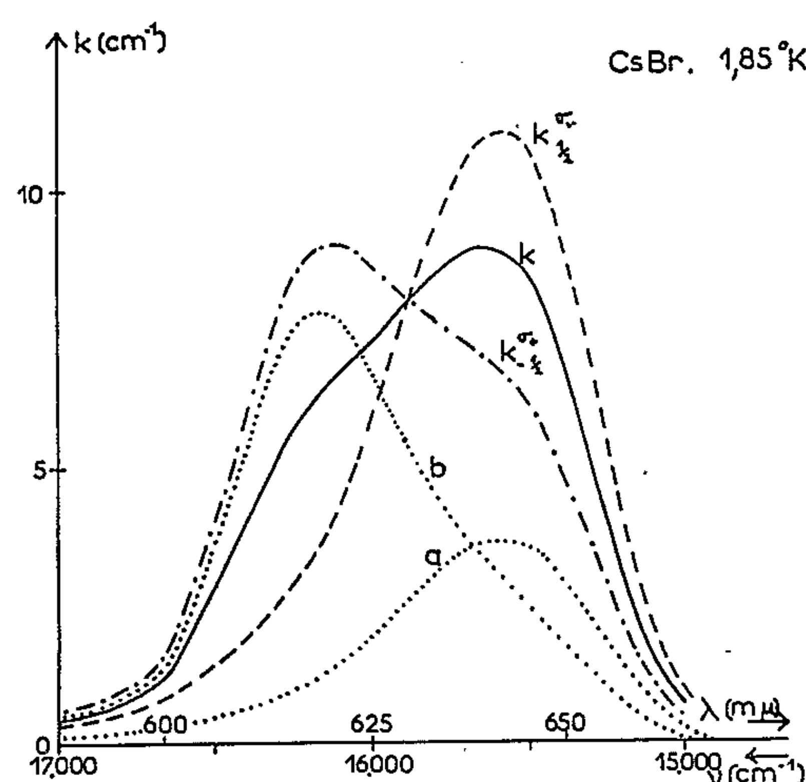


Fig. 2.

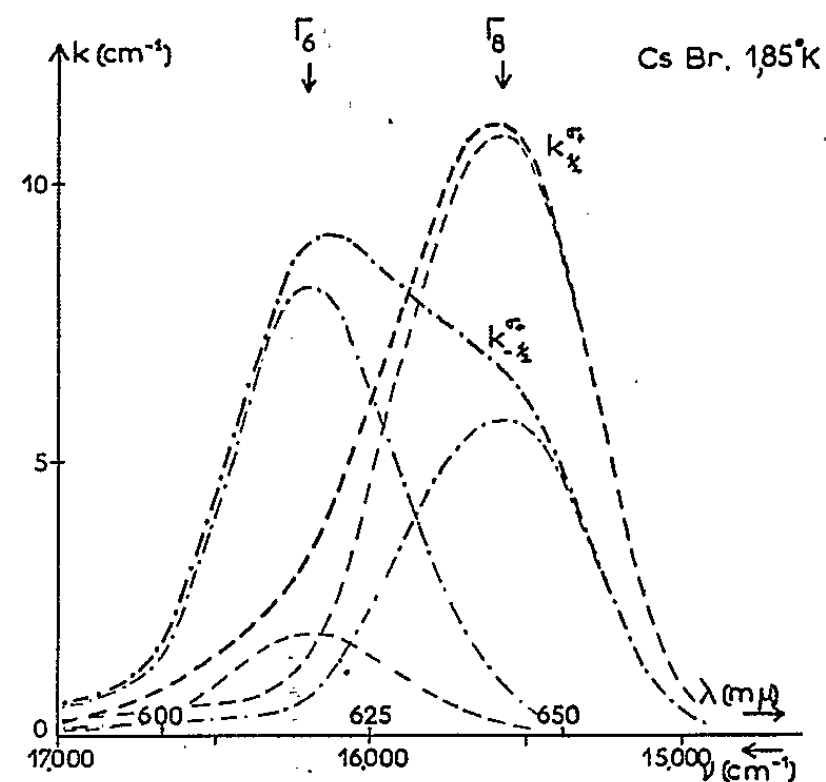


Fig. 3.

la raie d'absorption optique. L'examen de la figure 1 suggère fortement que l'une de ces composantes à 557 mμ (17 960 cm^{-1}) est D_1, et que les deux autres à environ 571 et 585 mμ (17 510 et 17 100 cm^{-1}) appartiennent à D_2. La raison de cette décomposition supplémentaire de D_2 est inconnue et relève peut-être d'une des explications suggérées par Rabin et Schulman ([6]). Comme pour CsBr, on n'obtient qu'un accord qualitatif si l'on suppose que les intensités des composantes polarisées sont les mêmes que pour les raies de résonance d'un atome alcalin : voir, sur la figure 1, les courbes en pointillés *a* et *b* qui représentent D_2 et D_1 dans cette hypothèse. Une analyse empirique, comparable à celle de la figure 3, nous a donné pour CsCl des probabilités de transition en lumière $\sigma+$ que nous avons reportées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	$D_1 (\Gamma_{6g} \to \Gamma_{6u})$.		$D_2 (\Gamma_{6g} \to \Gamma_{8u})$.	
	$k_{1/2}^{\sigma+}$.	$k_{-1/2}^{\sigma+}$.	$k_{1/2}^{\sigma+}$.	$k_{-1/2}^{\sigma+}$.
Atome alcalin........	0	2	3	1
Bande F. Cs Br.....	0,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Bande F. Cs Cl.....	0,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1

En résumé, la structure partiellement résolue de la bande d'absorption optique des centres F de CsCl et CsBr a essentiellement la même origine que celle des autres halogénures alcalins. Il s'agit d'une structure spin-orbite, elle aussi inversée, avec $\Delta = -630\,\text{cm}^{-1}$ pour CsBr et $\Delta \sim -(450 \text{ et } 860)\,\text{cm}^{-1}$ pour CsCl. Ces valeurs de Δ ne satisfont pas à la loi empirique signalée par Romestain et Margerie [2] pour NaCl, NaBr, KCl, KBr. La structure cristalline étant différente, il n'y a pas lieu de s'en étonner. Les probabilités de transition en lumière polarisée ne sont pas exactement celle des raies de résonance d'un atome alcalin libre. Si cette particularité existe également pour les halogénures alcalins qui ont la structure de NaCl, les valeurs de Δ citées dans les références [1], [2] et [4] ont été sous-estimées, puisqu'elles ont toutes été calculées en assimilant la bande F aux raies D d'un atome alcalin.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) N. V. Karlov, J. Margerie et Y. Merle d'Aubigné, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 717.
(2) R. Romestain et J. Margerie, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2525.
(3) Y. Merle d'Aubigné, Communication personnelle.
(4) F. Lüty et J. Mort, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 45.
(5) P. Avakian et A. Smakula, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 2007.
(6) H. Rabin et J. H. Schulman, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1584 et références citées dans cet article.
(7) D. W. Lynch, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 1537.
(8) M. Suffczynski, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1558.
(9) R. S. Knox, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. A 498.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

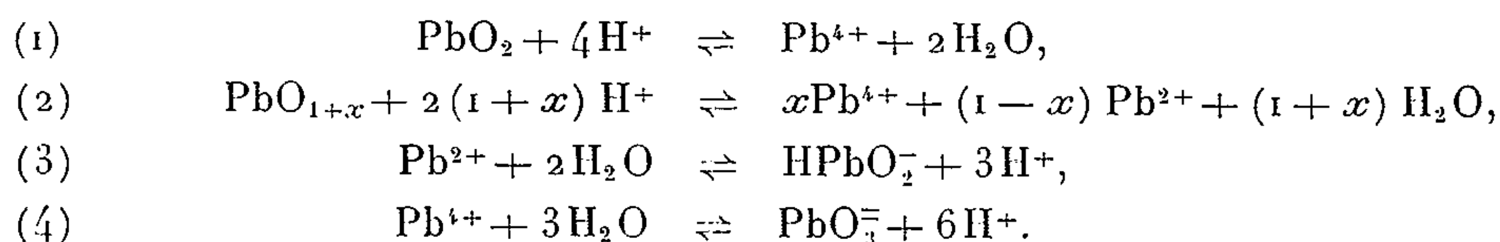
CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermodynamique du système plomb-oxygène à 25°C; cas des oxydes pseudo-cubiques.* Note [*] de MM. **Pierre Chartier** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de la thermodynamique de Pb_3O_4 et des oxydes PbO_{1+x} dont x est supérieur à 0,33, obtenus par décomposition thermique de $\beta\, PbO_2$. A partir de mesures électrochimiques on montre qu'en solutions alcalines normales les électrodes $PbO_2/PbO_{1+x}/NaOH$ sont réversibles. La présence de deux phases est confirmée pour x inférieur à 0,57, et des valeurs d'enthalpies libres sont calculées.

Dans une Note précédente [1], nous avions montré que l'oxyde de composition $PbO_{1,57}$ obtenu par pyrolyse de PbO_2 engagé dans une électrode du type $PbO_2/PbO_{1+x}/NaOH//$ donnait lieu, tout comme Pb_3O_4, à une tension d'électrode stable au bout de quelques jours. Dans le but d'étudier la thermodynamique du système plomb-oxygène nous avons préparé par décomposition thermique à 465°C une série de produits trempés de composition globale PbO_{1+x}, avec x supérieur à 0,33. La durée de trempe n'excède pas une demi-heure pour les composés les plus réduits. La perte de poids est suivie à la thermobalance, et le paramètre x est calculé en admettant que le produit final d'une décomposition complète de PbO_2 est PbO stœchiométrique.

L'électrode à oxyde est opposée à une électrode de référence Hg/HgO/NaOH// dans le même électrolyte. Le comportement de l'électrode à oxyde dépend du nombre de phases présentes dans le produit de composition globale PbO_{1+x} :

1° PbO_{1+x} *monophasé.* — Le bioxyde de plomb fixe par son produit de solubilité la concentration en ions de Pb^{IV}. Pour les seuls ions Pb^{2+}, PbO_2H^-, Pb^{4+} et $PbO_3^{=}$, on a les équilibres (1), (2), (3) et (4) dont les constantes sont respectivement [2] K_1, K_2, K_3 et K_4, seule K_2 étant inconnue,



(1) $$PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2H_2O,$$

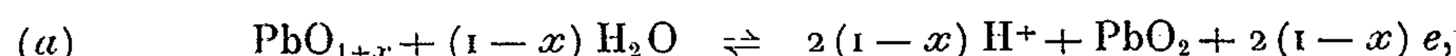
(2) $$PbO_{1+x} + 2(1+x)H^+ \rightleftharpoons xPb^{4+} + (1-x)Pb^{2+} + (1+x)H_2O,$$

(3) $$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HPbO_2^- + 3H^+,$$

(4) $$Pb^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{=} + 6H^+.$$

Lorsque tous les équilibres de solubilité possibles entre les phases solides et les différents ions simples (ou complexes) passés en solution seront thermodynamiquement atteints, la tension d'électrode stable qui s'établira sera caractéristique des différentes réactions électrochimiques d'oxydoréduction possibles, les espèces ioniques étant bien entendu prises avec leur concentration dans l'électrolyte. On peut ainsi imaginer les

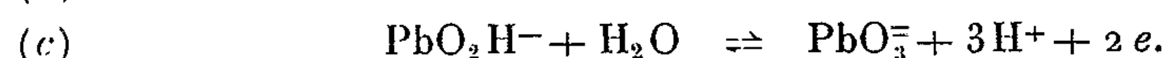
trois réactions électrochimiques (*a*), (*b*) et (*c*), de tensions standard ([2]) U_{0ha}, U_{0hb}, U_{0hc} entre les formes oxydées et les formes réduites :



(*a*) $PbO_{1+x} + (1-x)\,H_2O \rightleftharpoons 2(1-x)\,H^+ + PbO_2 + 2(1-x)\,e$,



(*b*) $Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2\,e$,



(*c*) $PbO_2H^- + H_2O \rightleftharpoons PbO_3^= + 3\,H^+ + 2\,e$.

En explicitant les tensions standards d'électrode et en écrivant que l'énergie libre de chaque équilibre chimique est nulle, on montre que $U_h = U_{ha} = U_{hb} = U_{hc}$. Rien de fondamental ne sera changé si d'autres équilibres chimiques et d'autres réactions électrochimiques que celles considérées s'établissent à l'électrode. Pour U_{0hb} égale à 1,694 V et K_1

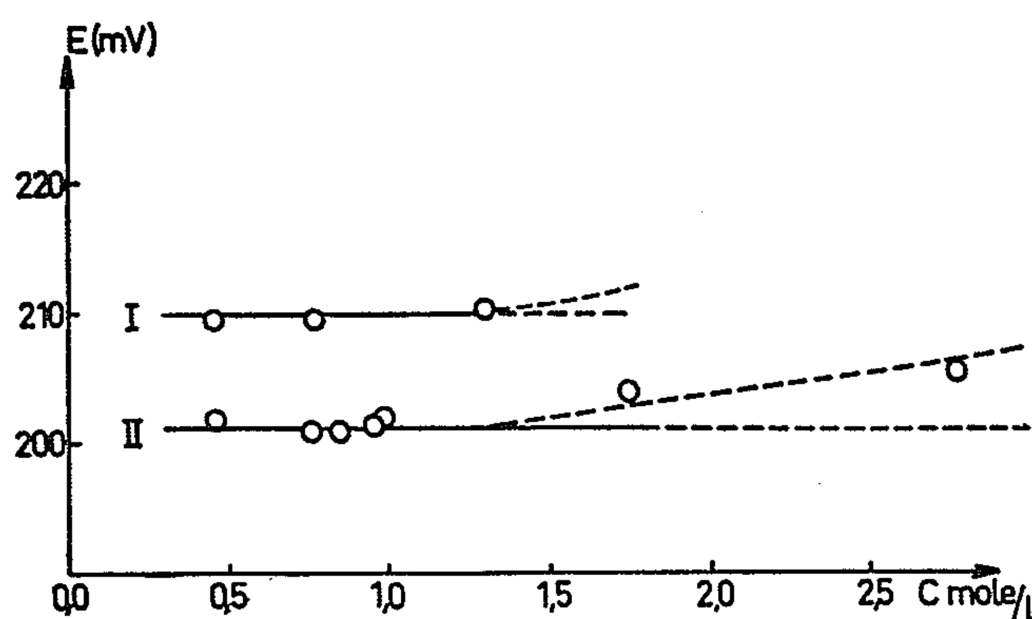


Fig. 1.

I = $PbO_{1,45}$, II = Pb_3O_4.

égal à $10^{-8,26}$, et si E est la force électromotrice de la cellule galvanique, on obtient la relation (5) :

$$\log K_2 = \left[(0,768 - E) - \frac{0,244}{(1-x)}\right]\frac{(1-x)}{0,030}. \quad (5)$$

D'autre part, si la réaction (*a*) est bien la réaction réversible à l'électrode à oxyde, la réaction globale de la cellule galvanique est



$$PbO_2 + (1-x)\,Hg \rightarrow (1-x)\,HgO + PbO_{1+x},$$

ce qui donne la relation (6) :

$$\mu^0_{PbO_{1+x}} = (46,12\,E - 13,99)\,x - (38,35 + 46,12\,E) \text{ kcal} \quad (6)$$

2° PbO_{1+x} *diphasé.* — Si les deux phases sont caractérisées par x_1 et x_2, leurs potentiels chimiques standards étant $\mu^0_{x_1}$ et $\mu^0_{x_2}$, on a, d'après (6), $E_{x_1} \neq E_{x_2}$ dans le cas général. On peut s'attendre à ce que s'établisse une tension mixte. En réalité, on observe que chaque phase impose sa tension à l'électrode jusqu'à un taux de transformation de l'une dans l'autre de 50 % (*fig.* 2).

La réversibilité des électrodes à oxydes par rapport au pH résulte de la constance de E avec la concentration en soude pour Pb_3O_4 et, à titre

d'exemple, pour l'oxyde de composition x égal 0,45 (*fig.* 1). Au-delà d'une normalité en soude 1,3 N environ, il apparaît un potentiel de jonction E_j non négligeable. Pour Pb_3O_4 on mesure pour E une tension constante de 0,2011 ± 0,0005 V et, d'après (5) et (6), on obtient pour μ^0 et K_2 respectivement — 49,22 kcal et 4,46. La figure 2 montre la variation de E en fonction du taux de décomposition (ou du paramètre x). Les portions de courbes α et β sont obtenues avec des quantités trempées de 1 g et de 0,5 g.

Les zones hachurées sont les domaines de solutions solides monophasées telles qu'elles ont été définies par Katz ([3]). Nous constatons de même

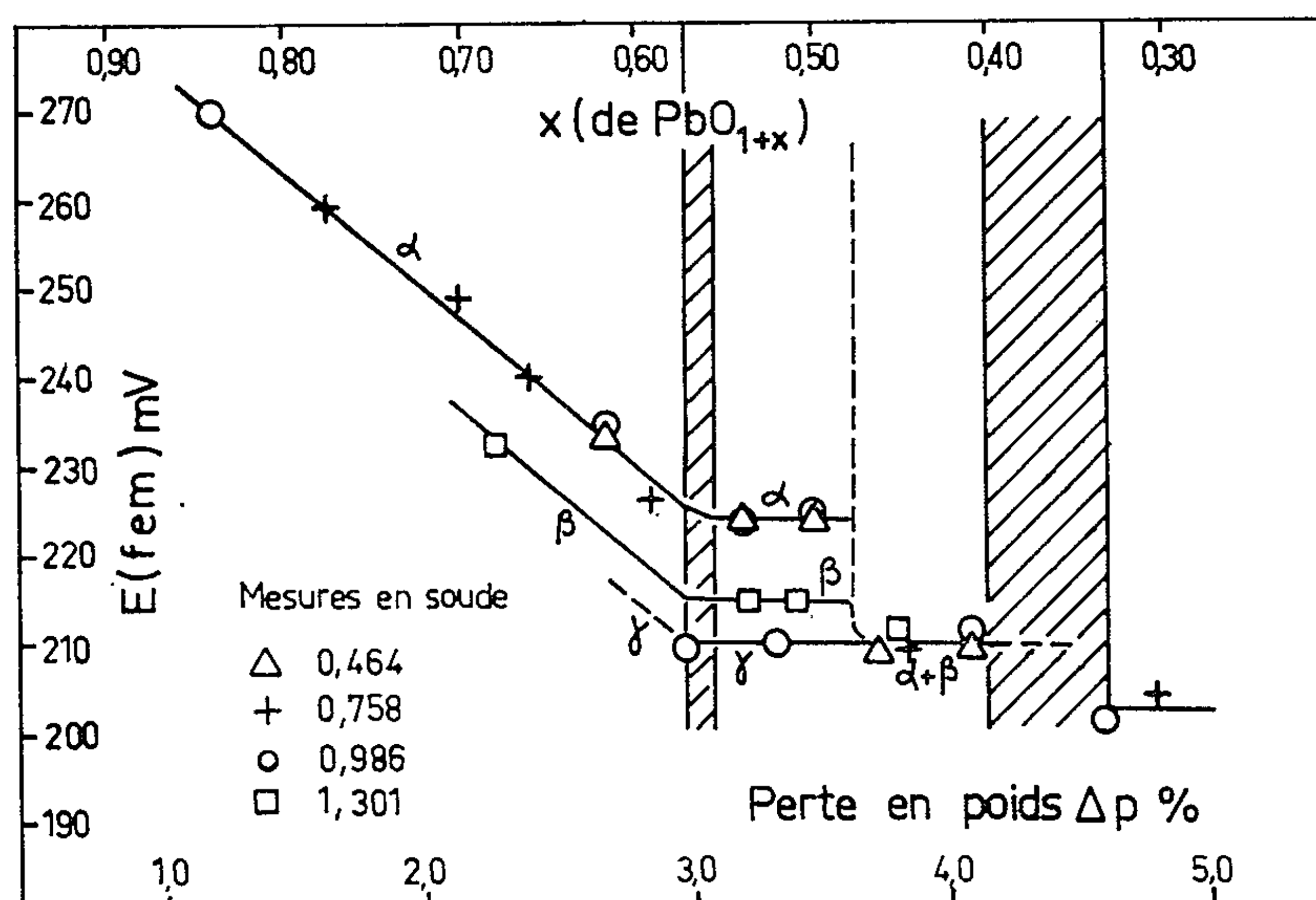


Fig. 2.

l'apparition de phases intermédiaires à partir de x égal à 0,57. Nous ne pouvons préciser par notre méthode l'existence d'un étroit domaine monophasé s'étendant depuis $PbO_{1,57}$ jusqu'à $PbO_{1,55}$, aussi admettons-nous ces données. D'autre part, l'étude de la solution solide pour x inférieur à 0,40 est en cours. Comme nous l'avons signalé plus haut, on observe que la phase limite supérieure impose sa tension à l'électrode jusqu'au taux de transformation de 50 %. Cette tension est d'autant plus élevée que la quantité trempée est plus importante. Au-delà de 50 %, c'est la phase inférieure qui impose la tension en un second palier à 0,210 V, dont la valeur est indépendante de la quantité trempée.

Afin de rendre compte de l'influence du mode d'obtention, nous avons préparé un oxyde de composition x égal à 0,52 par pyrolyse du carbonate de plomb sous atmosphère oxydante. La tension E prend alors la valeur 0,210 V, comme pour l'oxyde limite $PbO_{1,57}$ préparé par pyrolyse prolongée de PbO_2.

On observe donc pour x compris entre 0,57 et 0,40 un palier de la tension E significatif de la présence de deux phases. On peut alors calculer, pour les phases limites les valeurs correspondantes de μ^0 et de K_2 (tableau I).

TABLEAU I.

x.	μ^0 (kcal).	K_2.
0,40	−49,76	+3,03
0,55	−50,40	+0,24
0,57	−50,48	−0,23

Pour les valeurs de x supérieures à 0,57, E croît linéairement. Ceci laisse supposer que, dans ce domaine, la phase limite supérieure des oxydes pseudo-cubiques n'est pas présente telle quelle, mais subit une évolution dans le sens de l'accroissement de son degré d'oxydation.

(*) Séance du du 27 avril 1964.

(1) P. CHARTIER, *C. R. Acad. Sc.*, 256, 1963, p. 1976.
(2) M. POURBAIX, *Atlas d'Équilibres électrochimiques*, Paris.
(3) TH. KATZ, *Ann. Chimie*, 5, 1950, p. 5.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la lumière visible sur la cinétique de l'oxydation* (620°C *air*) *de la face* 0001 *du graphite.* Note (*) de MM. **François-Michel Lang** et **Pierre Magnier**, présentée par M. Francis Perrin.

L'illumination en spectre visible de la face 0001 du graphite naturel, suivie d'une oxydation à l'air à 620°C, modifie notablement sa microrugosité et diminue considérablement la vitesse de corrosion.

Nous avons étudié, sous microscope, l'influence de la lumière visible sur l'aspect morphologique — durant son oxydation dans l'air à 620°C — de la face 0001 d'une paillette de graphite naturel (type Ticondéroga). Préalablement purifiée par traitement thermique ($\theta > 3\,000$°C), elle était placée dans un microfour porté à 620°C. Le développement de l'oxydation était suivi à chaud au moyen d'un appareil de microphotographie équipé d'un illuminateur, adapté à un objectif spécial de grande frontale. La source lumineuse était constituée d'une lampe à vapeur de mercure surpressée munie d'un filtre interférentiel vert dont la bande passante est comprise entre 5 200 et 5 600 Å. Les résultats demeurent comparables si l'on opère en atmosphère humide ($H_2O > 100$ v. p. m.) ou sèche ($H_2O < 2$ v. p. m.) avec ou sans filtre.

Nous avons fait varier les durées d'illumination et constaté qu'il suffisait de 10 mn d'éclairement toutes les heures pour observer le phénomène. L'opération a duré 20 h, puis on laisse refroidir le microfour et l'on poursuit l'examen au moyen d'objectifs normaux après avoir éliminé la fenêtre de silice. Sous faible grossissement (*fig.* 1), une discontinuité apparaît : la partie illuminée paraît très lisse et brillante alors que celles qui sont restées dans l'ombre apparaissent en noir. Des microphotographies, prises sous plus fort grossissement, permettent de distinguer plus de détails (*fig.* 2, 3 et 4). L'utilisation d'un objectif interférométrique (*fig.* 5 et 6) et du contraste interférentiel de Nomarski (*fig.* 7) montre bien qu'au niveau des régions oxydées dans l'ombre, il existe une rugosité beaucoup plus importante que dans celle qui avait été soumise à l'action de la lumière.

Si, après une première oxydation, on éclaire la zone rugueuse en laissant dans l'ombre la région lisse précédemment illuminée, on constate que l'aspect de la paillette change peu à peu, la région rugueuse se polit, alors que des rugosités apparaissent sur la partie privée de lumière (*fig.* 8, 9, 10, 11 et 12).

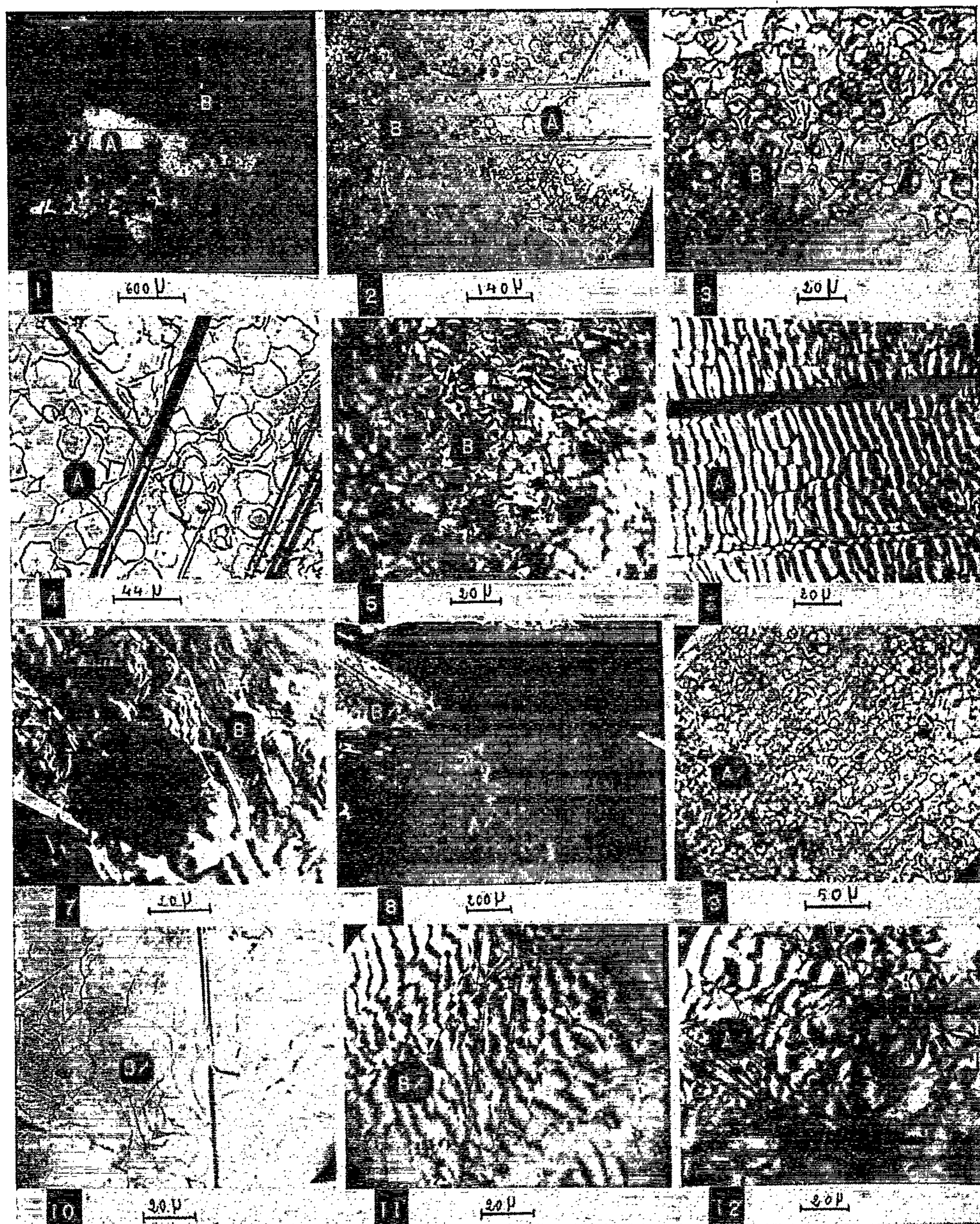


Fig. 1. — A faible grossissement la région illuminée (A) pendant l'oxydation est brillante (18 h d'oxydation, illumination 10 mn toutes les heures).
Fig. 2. — A plus fort grossissement on distingue nettement la différence existant entre la zone éclairée (A) et celle qui est restée dans l'ombre (B).
Fig. 3. — Détail de la région restée dans l'ombre (B).
Fig. 4. — Détail de la région illuminée (A) pendant l'oxydation.
Fig. 5. — Examen de la région (B) avec un objectif interférentiel.
Fig. 6. — Examen de la région (A) avec un objectif interférentiel.
Fig. 7. — Région (B) observée avec l'aide du contraste interférentiel Nomarski.
Fig. 8. — Sur la même paillette on a laissé dans l'ombre pendant 20 h la région (A) qui devient (A') et illuminé la région (B) qui devient (B').
Fig. 9. — Aspect de la région A'.
Fig. 10. — Aspect de la région B'.
Fig. 11. — Aspect de B' avec un objectif interférentiel.
Fig. 12. — Aspect du A' avec un objectif interférentiel.

Si on laisse l'oxydation se poursuivre, on constate que les parties qui n'ont pas été précédemment éclairées restent les plus rugueuses et s'usent toujours en premier, ce qui semble bien prouver le rôle inhibiteur de la lumière.

L'étude de différents paramètres susceptibles d'influencer le phénomène : la longueur d'ondes, les températures et la présence de l'oxydant au cours de l'illumination est en cours.

(*) Séance du 13 avril 1964.

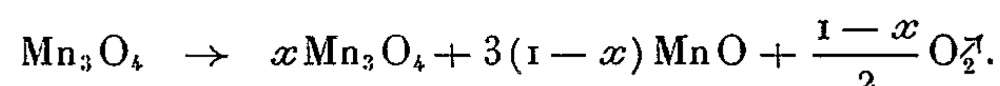
(*Section de Cinétique chimique appliquée, C. E. A., Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de l'oxyde salin de manganèse dissous dans divers solvants halogénés fondus.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Claudine Betrencourt-Stirnemann**, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'on essaie de dissoudre Mn_3O_4 ou MnO_2 dans NaF fondu, on retrouve, après refroidissement du bain, un mélange de Mn_3O_4 et de MnO. Mn_3O_4 ou MnO_2 donnent avec une solution de CrF_3 dans NaF fondu, Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$. Il semble donc peu probable qu'à 1000°C et dans FNa fondu, Mn_3O_4 se comporte comme un mélange de MnO_2 et MnO. Mn_3O_4 donne avec une solution de CrF_3 dans NaCl ou KCl fondus, Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ et l'on ne retrouve pas de MnO. Enfin Mn_3O_4 ne réagit pas sur une solution de CrF_3 dans KF fondu. Dans NaF, NaCl, KCl fondus, Mn_3O_4 est donc plus soluble que Cr_2O_3 et la partie soluble y est ionisée au moins partiellement.

1. L'oxyde salin de manganèse qui nous a servi dans ces expériences a été préparé par chauffage jusqu'à 1000°C en creuset de silice du sulfate de manganèse blanc hydraté à une molécule d'eau, qualité R. P. des Établissements Prolabo [1]. Le chromite de manganèse n'étant pas répertorié [2], nous l'avons préparé par la méthode d'Ebelmen [3] (on chauffe à 1000°C pendant 2 h un mélange de 3 g de sesquioxyde de chrome, 1,6 g d'oxyde de manganèse et 5 g d'anhydride borique broyé au mortier d'agathe; on sépare ensuite à l'eau bouillante). Le radiogramme de poudre (méthode Debye-Scherrer) obtenu est celui du chromite de manganèse avec une arête cubique $a = (8{,}436 \pm 0{,}016)$ Å conformément à ce qu'on trouve dans la littérature [4]. La méthode de Gerber (chlorure de manganèse et bichromate de potassium chauffés jusqu'à fusion) donne quelques traces de chromite avec du sesquioxyde de chrome. La méthode de Viard (oxyde de manganèse et bichromate de potassium chauffés jusqu'à fusion) ne donne que du sesquioxyde de chrome. Un mélange d'oxyde salin de manganèse en excès et de sesquioxyde de chrome chauffé à 1000°C pendant 1 h conduit aussi au chromite de manganèse mais moins bien cristallisé que celui obtenu à partir de la méthode d'Ebelmen.

2. *Fluorure de sodium fondu à* 1000°C. — Si l'on essaie de dissoudre l'oxyde salin de manganèse dans le fluorure de sodium fondu, on obtient un précipité rouge marron qui est un mélange d'oxyde salin et de protoxyde de manganèse. Cette réduction partielle peut être due à la température, au milieu ou encore au graphite du creuset. On peut l'écrire



$$Mn_3O_4 \rightarrow x Mn_3O_4 + 3(1-x) MnO + \frac{1-x}{2} O_2 \nearrow.$$

Si l'on met en présence dans le même bain du sesquioxyde de chrome et de l'oxyde salin de manganèse, on obtient un mélange de chromite de manganèse, de protoxyde et d'oxyde salin de manganèse, et de

sesquioxyde de chrome. Si l'on essaie de dissoudre l'oxyde salin de manganèse dans une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de sodium fondu, on obtient des résultats différents suivant les proportions relatives des corps réagissant :

— si l'oxyde salin de manganèse est en excès, on retrouve de l'oxyde salin n'ayant pas réagi, et l'on a aussi du protoxyde et du chromite de manganèse précipités au fond du bain; dans le bain, il reste du sesquioxyde de chrome en suspension;

— si le fluorure de chrome est en excès, on retrouve du fluorure de chrome n'ayant pas réagi, et l'on a du sesquioxyde de chrome et très peu d'oxyde salin et de chromite de manganèse (les trois raies principales apparaissent seulement sur le radiogramme de poudre du résidu de lavage à l'eau bouillante). Il n'y a pas de protoxyde de manganèse.

Il se forme donc toujours du chromite de manganèse et cette formation est favorisée par un excès d'oxyde salin de manganèse. De plus, quand le fluorure de chrome est en excès on retrouve bien un peu d'oxyde salin n'ayant pas réagi, mais il n'y a pas de protoxyde de manganèse. Cela semble indiquer que la réaction aurait lieu suivant le schéma



$$2CrF_3 + 3MnO \rightarrow Cr_2O_3 + 3MnF_2,$$

puis



$$Cr_2O_3 + MnO \rightarrow Cr_2O_4Mn,$$

conformément au schéma réactionnel proposé pour les oxydes de type MO : *voir* par exemple ([5]).

On sait qu'à la température ordinaire, on considère le sesquioxyde de manganèse Mn_2O_3 comme un manganite manganeux, MnO_2 MnO, et l'oxyde salin Mn_3O_4 aurait pour formule avec les mêmes notations, MnO_2, 2 MnO ([1]). Nous avons essayé de dissoudre du bioxyde de manganèse dans le fluorure de sodium fondu : après refroidissement, nous avons constaté que nous avions alors un mélange d'oxyde salin et de protoxyde de manganèse. Enfin les essais de réactions de double-décomposition entre le bioxyde de manganèse et le fluorure de chrome dans le fluorure de sodium fondu donnent les mêmes résultats qu'avec l'oxyde salin de manganèse : il semble donc bien peu probable que, à 1000°C et dans le fluorure de sodium fondu, l'oxyde salin de manganèse se comporte comme un mélange de bioxyde et de protoxyde de manganèse.

3. *Chlorure de sodium fondu à* 800°C. — L'oxyde salin de manganèse est très peu soluble dans le chlorure de sodium fondu. L'oxyde salin de manganèse et le sesquioxyde de chrome mis en présence dans du chlorure de sodium fondu donnent un peu de chromite de manganèse mais assez mal cristallisé : toutes les raies du radiogramme de poudre correspondant au chromite sont larges. L'oxyde salin de manganèse ajouté à une solution

de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu donne des résultats différents suivant les proportions relatives des corps réagissant :

— si l'oxyde salin de manganèse est en excès, on obtient du sesquioxyde de chrome, très peu de chromite de manganèse mais bien cristallisé et il reste de l'oxyde salin n'ayant pas réagi;

— si le fluorure de chrome est en excès, on obtient du sesquioxyde de chrome et il reste du fluorure de chrome et de l'oxyde salin n'ayant pas réagi. Nous n'obtenons pas de protoxyde de manganèse comme dans le fluorure de sodium fondu et l'affinité des deux oxydes de chrome et de manganèse est aussi moins grande.

4. *Fluorure de potassium fondu à* 880°C. — L'oxyde salin de manganèse est très peu soluble dans le fluorure de potassium fondu et donne comme dans le fluorure de sodium fondu un peu de protoxyde de manganèse mais en moins grande proportion. L'oxyde salin de manganèse et le sesquioxyde de chrome mis en présence dans du fluorure de potassium fondu donnent du chromite de manganèse mais il reste aussi de l'oxyde salin de manganèse et du sesquioxyde de chrome n'ayant pas réagi. L'oxyde salin de manganèse ne semble pas réagir avec une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, résultat analogue à celui trouvé pour l'oxyde de nickel (6). De plus, si le fluorure de chrome est en excès, on le retrouve après refroidissement et séparation à l'eau sous ses deux formes cristallines hydratées (7). Il semble donc qu'on puisse affirmer que l'oxyde salin et le protoxyde de manganèse sont moins solubles dans le fluorure de potassium fondu que le sesquioxyde de chrome.

5. *Chlorure de potassium fondu à* 776°C. — L'oxyde salin de manganèse y est très peu soluble. L'oxyde salin de manganèse et le sesquioxyde de chrome mis en présence dans du chlorure de potassium fondu ne semblent pas réagir pour donner du chromite de manganèse comme dans le chlorure de sodium fondu. L'oxyde salin de manganèse ajouté à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de potassium fondu donne des résultats différents suivant les proportions relatives des corps réagissant :

— si l'oxyde salin de manganèse est en excès, nous obtenons du sesquioxyde de chrome, du chromite de manganèse et il reste de l'oxyde salin n'ayant pas réagi;

— si le fluorure de chrome est en excès nous avons le même résultat mais sans chromite de manganèse.

Comme dans le cas du chlorure de sodium, nous ne retrouvons jamais de protoxyde de manganèse, de sorte qu'on ne peut pas savoir si l'oxyde de chrome et le chromite de manganèse formés le sont suivant le schéma réactionnel du paragraphe 2, ou suivant un schéma rendant compte d'une action directe de l'oxyde salin de manganèse.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, t. XVI : *Le manganèse*, rédigé par M. GELOSO et J. FAUCHERRE.

(2) *The Index to the X-Rays Powder Data File*, A. S. T. M., 1959.

(3) EBELMEN, *Ann. Chim. Phys.*, 3, 1851, p. 33.

(4) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, t. XIV : *Le chrome*, rédigé par J. AMIEL; t. XIII : *Les oxydes*, rédigé par R. GAY.

(5) P. MERGAULT et D. TANNÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3661.

(6) P. MERGAULT et J. BANEGE-NIA-PELVET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4025.

(7) P. MERGAULT et J. C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet du solvant sur l'association du pyrrole avec divers oxydes cycliques.* Note (*) de Mlle **Monique Veyret** et M. **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la polarisation diélectrique de solutions diluées a permis de proposer une interprétation de l'effet du tétrachlorure de carbone sur l'association « pyrrole-oxyde cyclique » : une interaction « oxyde-tétrachlorure de carbone » serait susceptible de réduire l'importance de cette association. Dans le cas de la liaison hydrogène considérée « N—H...O », l'un des rôles de l'atome accepteur de proton a été également précisé : la liaison N—H paraît dirigée suivant l'axe de l'orbitale de l'une des paires libres de cet atome; seul, le furanne présenterait une interaction « N—H...électrons π ».

Divers chercheurs [(1), (2), (3)] ont été conduits à postuler l'existence d'une interaction entre les molécules d'amines aliphatiques (et de pyridines) et de tétrachlorure de carbone consécutive à la formation de complexes, par transfert de charge.

Dans ce travail, nous avons examiné l'effet du tétrachlorure de carbone sur une autre série de bases organiques : les oxydes cycliques.

En solution, ces oxydes sont également susceptibles de s'associer par liaisons hydrogène à des molécules acides (les molécules de pyrrole, par exemple). Nous avons alors effectué à l'aide de mesures de la polarisation diélectrique de solutions diluées, dont le principe a été décrit [(2), (4)], une étude comparée des associations « pyrrole-oxyde cyclique » au sein de deux solvants : le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane; nous désirions ainsi étudier l'effet du solvant sur l'interaction moléculaire observée. La détermination du moment dipolaire des complexes formés permet de plus d'en préciser la géométrie.

Adoptant la méthode proposée par Bellon (5), diverses déterminations spectrométriques dans l'ultraviolet ont eu également pour but de confirmer l'existence des interactions révélées par les mesures de polarisation diélectrique :

Principaux résultats des mesures de polarisation diélectrique ($t = 25^{o}$C) :

Tableau I.

Valeurs des constantes d'association.

	Constantes d'association.	
Associations.	Solvant : cyclohexane.	Solvant : tétrachlorure de carbone.
Pyrrole-tétrahydropyranne...........	$4{,}8 \pm 1$ (*)	$1{,}2_5 \pm 0{,}3$
Pyrrole-dioxanne....................	$1{,}7 \pm 0{,}3$	$0{,}4_5 \pm 0{,}1_5$
Pyrrole-tétrahydrofuranne...........	$11{,}6 \pm 4$	$1{,}3 \pm 0{,}4$
Pyrrole-furanne.....................	$0{,}3_5 \pm 0{,}1_5$	Indéterminée

(*) à 20°C (3).

TABLEAU II.

Moments des divers solutés examinés.

	Solvant : cyclohexane.	Solvant : tétrachlorure de carbone.
Pyrrole	1,75 ± 0,02	1,76 ± 0,02
Tétrahydropyranne	1,56 »	1,77 »
Tétrahydrofuranne	1,74 »	1,81 »
Furanne	0,65 »	0,72 »
Dioxanne	0,40 ± 0,05	0,47 ± 0,05

TABLEAU III.

Moments des complexes « pyrrole-oxyde cycliques ».

	Oxydes cycliques.		
μ (moments des complexes).	Tétrahydro-pyranne.	Tétrahydro-furanne.	Furanne.
Valeurs observées :			
dans le cyclohexane	$3{,}1_5$ ± 0,1 D	$3{,}3_5$ ± 0,1 D	$2{,}0_5$ ± 0,1 D
dans le tétrachlorure de carbone	$3{,}2_5$	3,3	(1,9)
Valeurs calculées en supposant une configuration :			
perpendiculaire	–	–	2,0
linéaire	3,6	$3{,}8_5$	2,7
oblique	3,3	3,4	2,5

SPECTROMÉTRIE DANS L'ULTRAVIOLET. — Le spectre d'absorption ultraviolet d'une solution cyclohexanique de pyrrole a été observé entre 230 et 280 mμ. L'addition de quantités croissantes d'oxyde entraîne une complexation « pyrrole-oxyde » qui se traduit par une modification progressive de ce spectre [*voir* (5)].

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — A. *Effet du solvant sur les oxydes cycliques.* — Les valeurs des moments mesurées sur les solutions dans le tétrachlorure de carbone sont supérieures aux valeurs observées en solution cyclohexanique. Ce fait pourrait être dû à une éventuelle interaction, par transfert de charge, entre l'atome d'oxygène et les molécules de tétrachlorure de carbone; cette interaction serait comparable à celle dont nous avons rappelé l'existence entre les molécules d'amines et de tétrachlorure de carbone. Kennard et Mc Cusker (6) avaient également postulé l'existence d'une interaction « dioxanne-tétrachlorure de carbone » après étude du diagramme de fusion.

B. *Effet du solvant sur les associations « pyrrole-oxyde cyclique ».* — 1° *Constantes d'association.* — Dans chacun des cas étudiés, la valeur de la constante d'association mesurée dans le tétrachlorure de carbone est inférieure à celle que nous avons observée en solution cyclohexanique; ce fait pourrait être attribué à l'effet du tétrachlorure de carbone qui, en masquant l'atome d'oxygène de la base, diminuerait la quantité relative de complexes « pyrrole-oxyde cyclique ».

2° *Polarisation du complexe.* — Compte tenu de la précision de nos mesures, la valeur de la polarisation du complexe ne paraît pas notablement influencée par la nature du solvant.

C. *Configuration des complexes formés.* — 1° *Complexes formés avec les oxydes aliphatiques.* — Les valeurs des moments dipolaires des complexes formés entre le pyrrole et le tétrahydropyranne ou le tétrahydrofuranne sont en bon accord avec celles qu'on peut calculer (μ_{oblique}) en supposant que la liaison N—H (dont le moment est accru d'au moins 0,4 D) se place suivant l'axe de l'orbitale occupée par l'une des paires libres de l'atome d'oxygène accepteur. Le calcul des valeurs de ces moments effectué en admettant que la liaison N—H est dirigée suivant la bissectrice de l'angle COC conduit à des résultats ($\mu_{\text{linéaire}}$) incompatibles avec les valeurs observées (tableau III).

2° *Interaction « pyrrole-furanne ».* — Cette interaction se révèle particulièrement faible, probablement par suite du caractère faiblement accepteur de l'atome d'oxygène furannique dont une paire d'électrons entre en conjugaison avec le cycle.

La valeur observée pour le moment du complexe éventuellement formé par les molécules de pyrrole et le furanne serait uniquement en accord avec celle qu'on peut calculer ($\mu_{\text{perpendiculaire}}$) en supposant que, dans le complexe, ces deux molécules sont disposées perpendiculairement. Dans ces conditions, il est permis de penser que l'association de ces deux composés est dû, partiellement, à une interaction du type « N—H... électrons π ».

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. N. SHARPE et S. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2974.
(2) M. GOMEL, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) H. LUMBROSO, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 132.
(4) D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.
(5) L. BELLON, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(6) Sœur M. S. KENNARD et P. A. MC CUSKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3375.

(Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des chaleurs spécifiques vraies des substances solides et liquides au microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bros**, **Édouard Calvet** et **Claude Prunier**, présentée par M. Georges Champetier.

Après certaines modifications — montage des éléments témoin et laboratoire dans les deux branches d'un pont de Wheatstone — le microcalorimètre E. Calvet qui est en réalité un fluxmètre thermique différentiel de grande sensibilité et fidélité (1), nous a permis d'établir une nouvelle méthode de mesure des chaleurs spécifiques vraies des substances liquides ou solides. Elle est basée sur la comparaison des thermogrammes obtenus lors de l'établissement d'un régime permanent dans la cellule laboratoire contenant successivement la substance à étudier et une masse d'eau connue.

Principe. — L'originalité de la méthode (*fig.* 1) consiste à placer les deux éléments microcalorimétriques identiques jumelés, E_1 et E_2 (laboratoire et témoin), dans les deux branches d'un pont de Wheatstone dont les deux autres branches sont constituées par des résistances égales R_1 et R_2, afin d'obtenir le maximum de sensibilité. Une petite résistance réglable r permet l'ajustage du pont.

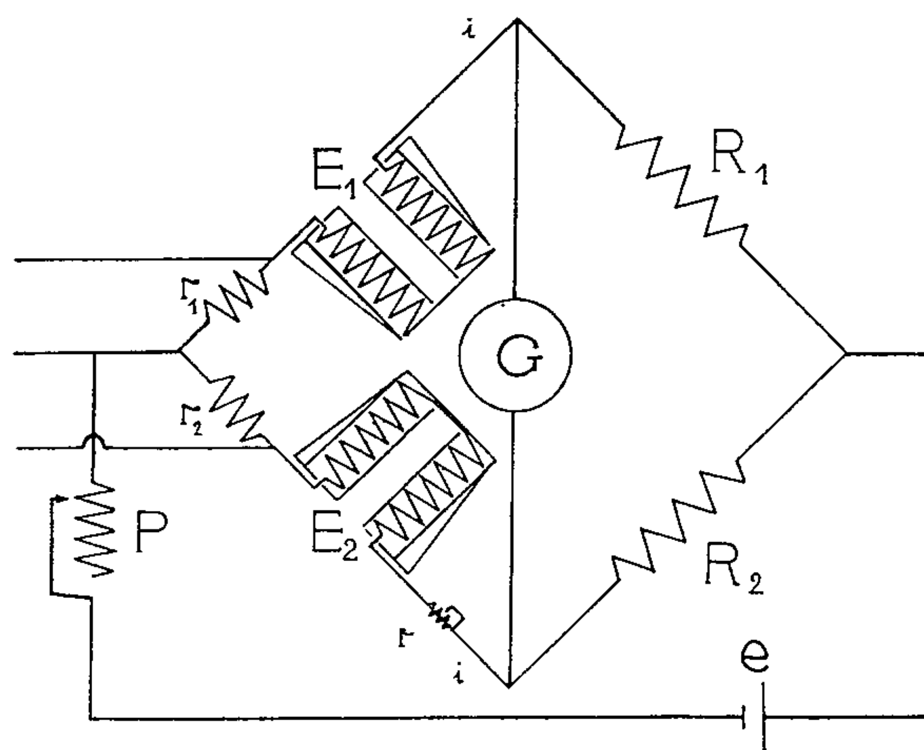


Fig. 1. — Montage des deux éléments microcalorimétriques dans les deux branches d'un pont de Wheatstone.

Les piles thermoélectriques des éléments calorimétriques E_1 et E_2 reliées en opposition (système différentiel) et les courants i circulant en sens inverse dans chacun de ces éléments, il se produit par effet Peltier des effets thermiques de même sens (échauffement ou refroidissement) dans les enceintes internes de chacun des éléments E_1 et E_2. Ces effets thermiques Peltier produisent des échauffements (ou refroidissements) identiques *à chaque instant* dans les enceintes internes de E_1 et E_2 si celles-ci ont les mêmes diffusivités thermiques (c'est-à-dire les mêmes capacités calorifiques et conductibilités thermiques). Il devient alors possible d'équi-

librer le pont malgré la production des effets Peltier dans les éléments E_1 et E_2.

On cherchera donc à équilibrer le pont en utilisant des cellules E_1 et E_2 contenant la même quantité de substance (par exemple la même quantité d'eau). Mais on remarque que, si la vitesse d'échauffement des enceintes internes E_1 et E_2 dépend de leur contenu, il n'en est pas de même du régime permanent obtenu par le passage prolongé du même courant i dans les éléments jumelés. En effet, en régime permanent les puissances calorifiques produites par effet Peltier sur la périphérie de l'enceinte interne sont entièrement conduites vers l'enceinte externe par le milieu intermédiaire; aucun flux ne pénètre plus dans l'enceinte interne, ce qui signifie que celle-ci est *à température uniforme* et que cette température uniforme *est indépendante du contenu des enceintes internes* [2].

Si les cellules n'ont pas la même diffusivité thermique du fait qu'elles n'ont pas le même contenu, il apparaîtra au cours de l'échauffement (ou refroidissement) par effet Peltier une tension aux bornes du pont de mesure (G) égale à la différence des forces électromotrices thermoélectriques produites dans chacune des piles E_1 et E_2, jusqu'à ce que le régime permanent soit établi.

La mesure des courants i (réglables à l'aide d'un potentiomètre P) est réalisée au moyen de deux résistances étalons identiques r_1 et r_2 placées en série avec chacune des piles, aux bornes desquelles on mesure la différence de potentiel à l'aide d'un potentiomètre Leeds de précision.

Mode opératoire. — La cellule-témoin reste toujours vide dans la série des expériences. La cellule-laboratoire est d'abord remplie avec une masse m d'eau pure de chaleur spécifique c_e (très voisine de 1).

Lorsque les éléments jumelés E_1 et E_2 sont traversés simultanément par le même courant Peltier i la température s'élève (ou s'abaisse suivant le signe de i) dans chaque enceinte interne de E_1 et E_2 depuis la température initiale θ_0 jusqu'à la même température finale θ. Mais tandis que l'échauffement s'effectue rapidement dans la cellule-témoin (vide), il est lent dans la cellule-laboratoire (pleine d'eau). L'enregistrement de la tension aux bornes du pont de mesure nous renseigne sur l'écart de température qui existe à chaque instant entre les enceintes internes des cellules laboratoire et témoin. On enregistre la courbe (*fig.* 2, partie F, A, T) après la fermeture du circuit Peltier tandis qu'on enregistre la courbe parfaitement identique, mais de sens opposé, après l'ouverture du circuit (*fig.* 2, partie O, A′, T′).

L'aire de ces courbes mesure à un facteur constant près la quantité de chaleur Q représentant la différence des capacités calorifiques des contenus des deux enceintes internes; la cellule-témoin étant vide, on a donc

$$Q = mc_e(\theta - \theta_0).$$

Dans une deuxième expérience on remplace la masse m d'eau par une masse m' de la substance à étudier dont la chaleur spécifique inconnue est c et l'on fait passer dans les piles thermoélectriques des éléments jumelés E_1 et E_2 le même courant i que celui qui a été utilisé au cours de la précédente expérience. On obtient un nouveau thermogramme qui permet la mesure de la quantité de chaleur Q' emmagasinée par la substance étudiée, soit

$$Q' = m'c(\theta - \theta_0).$$

On déduit c et $(\theta - \theta_0)$ des deux équations précédentes.

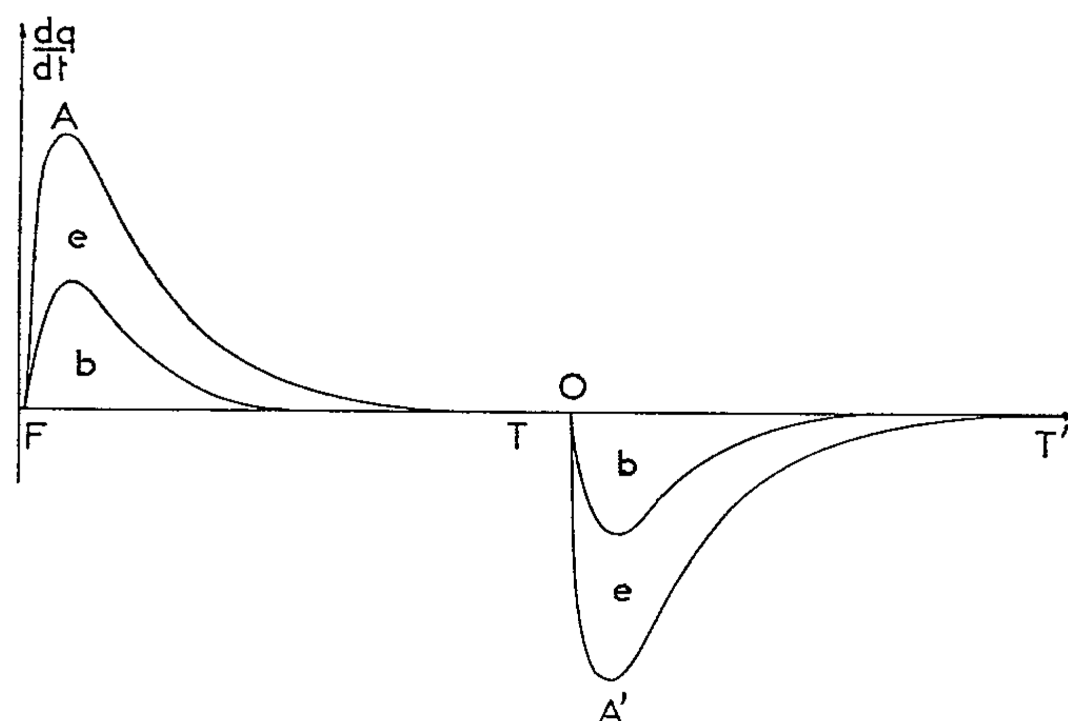


Fig. 2. — Courbes enregistrées e relative à une masse m d'eau et b relative à une masse m' de benzène.

La mesure de Q pour des liquides nécessite l'emploi de récipients appropriés. Nous utilisons des cellules en acier inoxydable qui s'adaptent aux enceintes internes. Bouchées hermétiquement par une matière isolante, la cellule laboratoire est entièrement remplie de liquide. Ainsi, nous mesurons la chaleur spécifique à volume constant.

Résultat des mesures. — A titre d'exemple, nous rapportons, dans le tableau suivant, les valeurs relatives au benzène pour la température de 35°C pour laquelle $c_e = 0{,}99795$ cal.°C^{-1}.g^{-1} [3].

Intensité i (μA).	Masse m d'eau (g).	Q_{eau} (cal).	$\theta_0 - \theta$. (°C).	Masse m' de benzène (g).	$Q_{benzène}$ (cal).	$\frac{Q_{benzène}}{m'}$	c_v (cal.°C^{-1}.g^{-1}).
380 ...	13,3032	0,0984	0,0074	11,5154	0,0359	0,0031	0,419
380 ...	13,1708	0,0983	0,0075	11,5057	0,0359	0,0031	0,413
395 ...	13,5181	0,0984	0,0073	11,4893	0,0347	0,0030	0,411

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par d'autres auteurs [(4) à (7)].

De la même façon, nous avons pu étudier des isolants thermiques comme certaines matières plastiques.

Nous évaluons la précision de nos mesures à 2 % dans le cas des corps de très mauvaise conductibilité thermique.

Conclusion. — Cette méthode, d'une mise en œuvre très simple, nous permet d'obtenir rapidement, et avec une bonne précision, la chaleur spécifique vraie d'un solide ou d'un liquide, isolant ou conducteur.

La grande fidélité du microcalorimètre E. Calvet facilite l'étude, généralement longue, de systèmes dont les chaleurs spécifiques varient en fonction du temps. Une telle étude, sujet de notre travail actuel, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956; Dunod, Paris, 1958; Pergamon Press, 1963.
(2) E. Calvet et N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3952.
(3) Osborne, *Stimson and Ginnings. B. of S. Jour. Res.*, 23, 1939, p. 238.
(4) Richards et Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, p. 2705.
(5) *International Critical Tables.*
(6) Williams et Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1569.
(7) Trehin, *Ann. Phys.*, (9), 15, 1921, p. 246.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,*
26, *rue du* 141e-*R. I. A., ex rue de Turenne, Marseille*, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la température de fusion du soufre par analyse thermique différentielle sous pression entre* 20 *et* 60 kbars [1]. Note (*) de Mlle **Christiane Susse**, MM. **Raymond Epain** et **Boris Vodar**, transmise par M. Jean Coulomb.

L'importance du phénomène de fusion en tant que source de renseignements concernant la nature et l'intensité des forces de liaison qui agissent au sein d'un solide est bien connue. Cependant il n'existe pas actuellement de théorie qui rende compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux dans ce domaine et qui permette par exemple de prévoir la forme de la courbe de fusion sous pression d'un solide. L'équation dite de Simon [2] souvent invoquée à ce sujet n'est valable, on le sait, que pour certains corps et dans certains intervalles de pression; en particulier des travaux récents effectués sous très haute pression signalent la présence de maximums sur les courbes de fusion [[3], [4], [5]], maximums que l'équation de Simon exclut et dont l'existence fut longtemps controversée [[3], [6]]. Outre cet intérêt fondamental, la connaissance précise de la courbe de fusion d'un solide, apporte souvent un moyen de vérification de certaines de ses propriétés thermodynamiquement mesurées indépendamment.

On sait que le soufre est un élément qui présente à pression atmosphérique un grand nombre de variétés [7] comme ses voisins dans la classification périodique, le phosphore et le sélénium, et pour lequel cependant on n'a pas découvert de transition polymorphique sous haute pression [8] (exception faite de la forme prismatique instable au-dessus de 1,5 kbars) alors que le sélénium, le tellure et le phosphore possèdent des transitions à 42 [9], 45 [10] et 50 [11] kbars respectivement. D'autre part, le soufre liquide possède aussi plusieurs variétés correspondant à différents états d'association des atomes [7]; dans certains cas le passage de l'une à l'autre de ces variétés en fonction de la température possède même les caractères d'une véritable transition du premier ordre. On peut penser que la pression agit sur ces transformations comme sur les transformations entre phases solides et il n'est pas impossible que la courbe de fusion reflète la présence des premières comme celle des secondes par des singularités diverses en particulier des maximums ou des points de rebroussement.

Pour les raisons qui viennent d'être rappelées, la prévision théorique de la courbe de fusion du soufre en fonction de la pression est particulièrement délicate; cela justifie l'étude expérimentale directe sous pression statique en vue, en particulier, de la comparaison avec les données obtenues par J. Berger, S. Joigneau et C. Fauquignon [12] en compression adiabatique dans des ondes de choc intenses.

Nos mesures ont été effectuées dans un appareil à pistons profilés du type « Belt » en utilisant l'analyse thermique différentielle. Dans notre appareil, basé par conséquent sur le principe du joint solide compressible, la pression est transmise à l'échantillon d'une manière quasi hydrostatique par de la pyrophyllite laquelle sert également à la confection

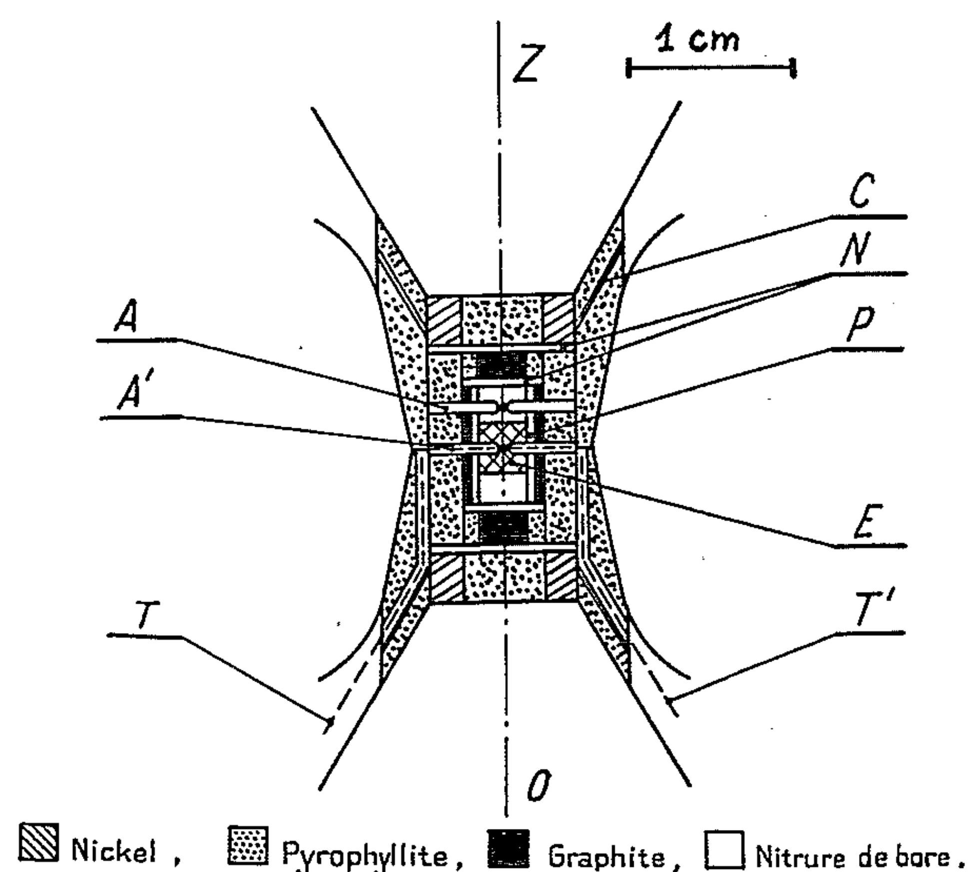


Fig. 1. — Coupe d'une cellule de mesure.
N, disques de nickel; C, cône d'acier; T, T', fils Pt, PtRh, diamètre 0,15 mm;
A, A', tubes d'alumine frittée 0,80/0,25 mm.

du joint. La poussée nécessaire est fournie par une presse de 200 t réalisée au Laboratoire des Hautes Pressions. La pression primaire est lue à 0,1 % près sur un manomètre de haute précision. L'appareil est étalonné à température ordinaire en observant les discontinuités de la résistance électrique

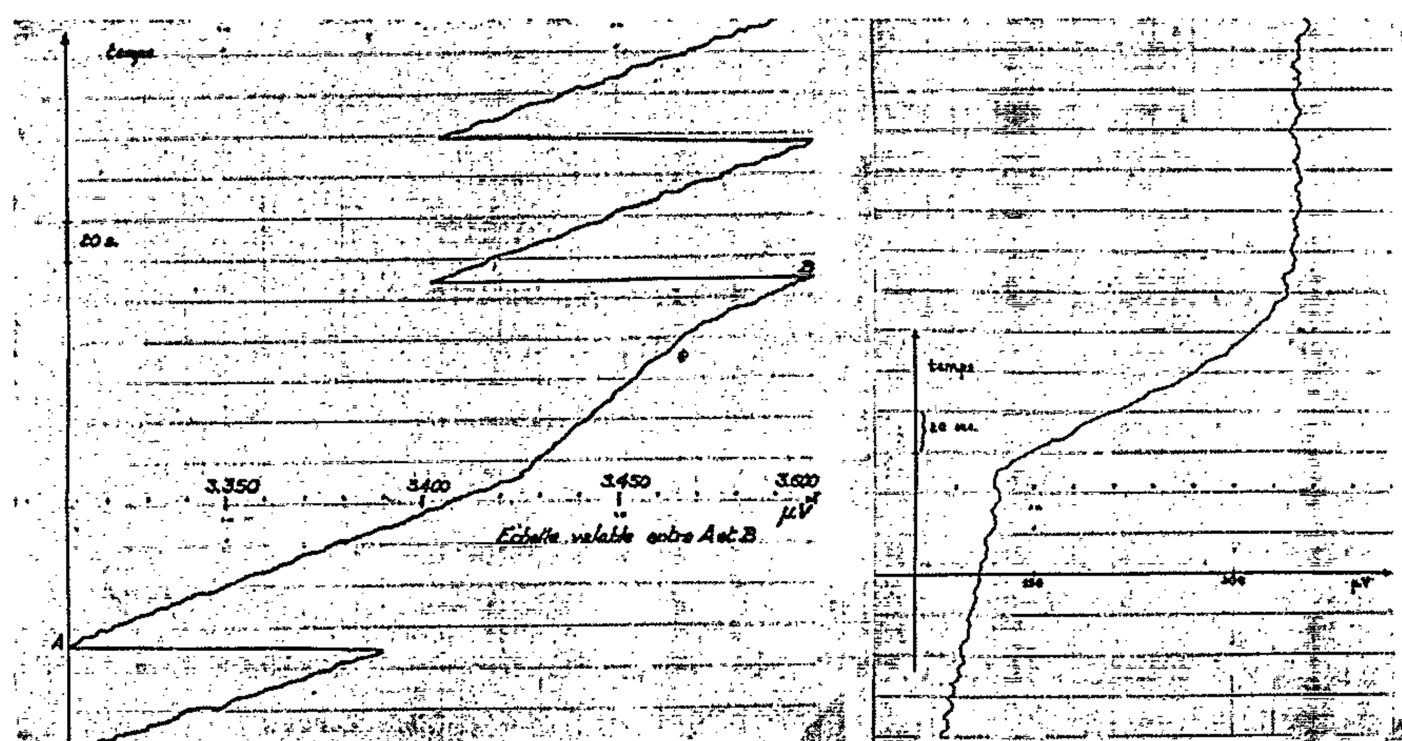


Fig. 2. — Exemple de thermogrammes.
a, f. é. m. du thermocouple central;
b, différence des f. é. m. entre le thermocouple central et le thermocouple de référence.

de métaux possédant des transformations de phase à des pressions bien définies : 25,4 kbars pour le bismuth, 36,69 kbars pour le thallium, 41,80 kbars pour le césium et 59 kbars pour le baryum ([13]).

Le chauffage sous pression est obtenu en faisant passer un courant électrique par les pistons entre lesquels est situé un élément résistant en graphite (*fig.* 1). Ce four a une résistance de 0,03 Ω environ et est alimenté sous basse tension par un dispositif à commande magnétique permettant une montée très régulière de la température à une vitesse réglable.

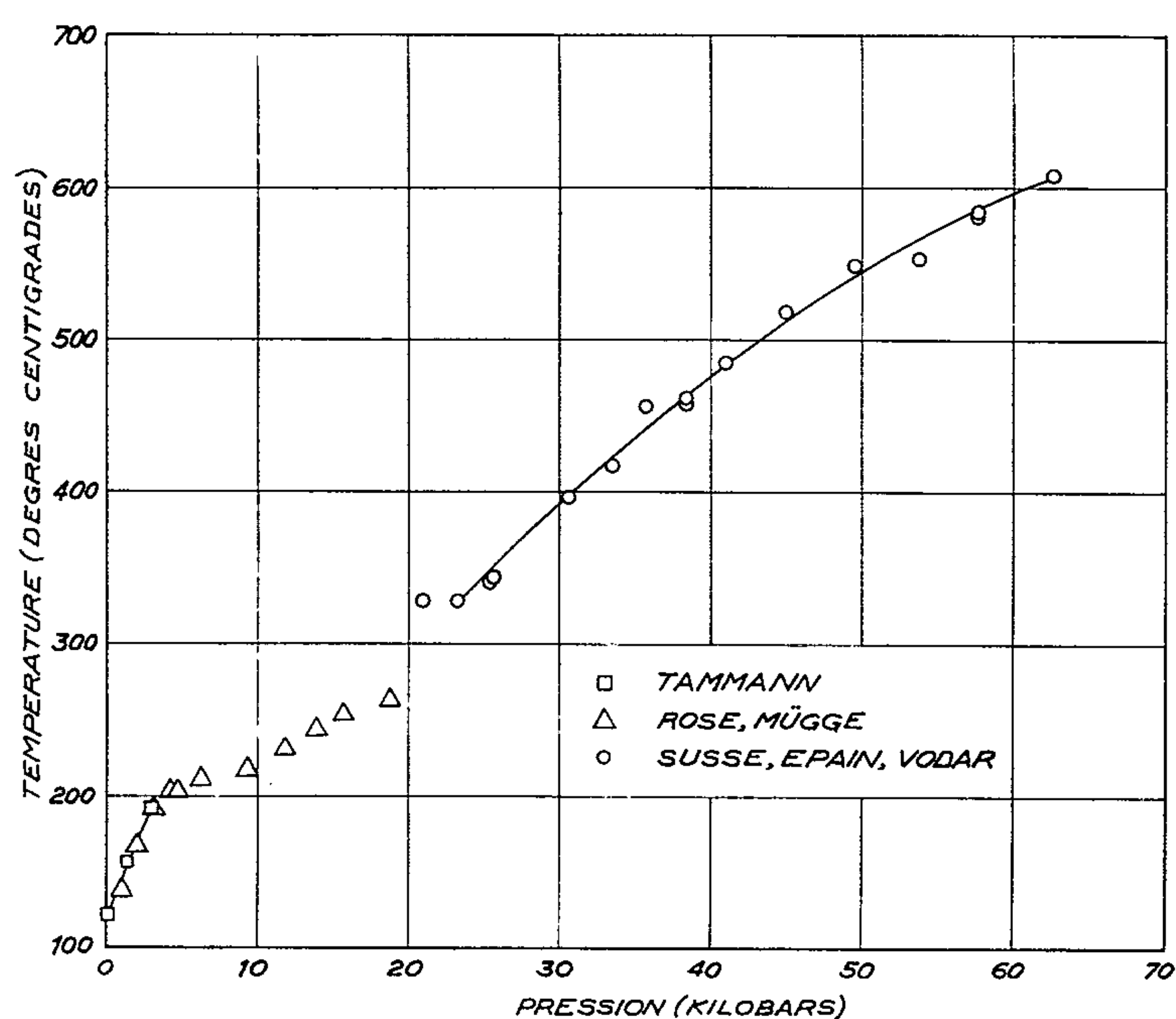


Fig. 3. — Courbe de fusion du soufre.

Le soufre, fourni par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, contient comme impureté principale du sélénium dans une proportion de 0,001 % environ. Il est placé sous atmosphère d'argon et porté à une température légèrement supérieure au point de fusion puis coulé dans de minces capsules en platine rendues ensuite étanches par sertissage. Les températures au sein de la cellule de mesure sont repérées au moyen de thermocouples Pt/Pt 10 % Rh.

Deux ensembles comprenant chacun : potentiomètre de précision — pré-amplificateur à courant continu — enregistreur potentiométrique, fournissent des enregistrements simultanés de la température du soufre et du gradient de température entre les soudures de couples. Un exemple en est donné sur la figure 2; on voit que, à la rigueur, le couple central seul suffirait pour détecter la fusion.

La précision des mesures de températures de fusion, si l'on ignore l'effet de la pression sur les thermocouples, est de ± 0,5 à 2°C suivant les cas.

Compte tenu du frottement dans la presse, de la précision des instruments de mesure et du fait que l'étalonnage est effectué à température ordinaire, nous estimons que la précision des mesures de pression est de 3 % à 25 kbars, et de 3,3 % à 60 kbars.

Nos résultats sont représentés sur la figure 3 avec ceux, très précis, de Tammann ([14]) obtenus par analyse thermique différentielle en milieu hydrostatique et ceux de caractère plutôt qualitatif de Rose et Mügge ([15]) obtenus par une méthode de trempe en milieu solide. Nous n'avons pas effectué de mesures au-dessous de 20 kbars, le type d'appareil utilisé n'étant pas actuellement adapté à ce domaine de pression.

On remarque :

1° que dans l'intervalle 20-60 kbars la courbe de fusion ne semble pas présenter de point d'inflexion. Le fait que trois des points obtenus se trouvent appréciablement éloignés de la courbe moyenne est probablement dû à des phénomènes physiques réels liés à la vitesse de chauffe, phénomènes qu'on connaît à pression atmosphérique et qui proviennent de la présence en quantité variable de soufre μ dans les échantillons;

2° que la portion de courbe précédente ne peut être reliée à la portion de courbe 1-3 kbars de Tammann sans supposer l'existence, dans l'intervalle 3-25 kbars, d'une singularité de la courbe telle que peut-être un point de rebroussement qui serait un point triple du diagramme. La détermination de la courbe de fusion dans cet intervalle ainsi qu'aux pressions supérieures à 60 kbars est actuellement en cours.

Une discussion de l'ensemble des résultats obtenus fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 1er avril 1964.

(1) Travail de Recherche fondamentale effectué sous contrat du Commissariat à l'Énergie atomique.

(2) F. E. SIMON, *Z. Electrochem.*, 35, 1929, p. 618.

(3) H. M. STRONG, *Amer. Scient.*, 48, n° 1, 1960, p. 58.

(4) G. C. KENNEDY, A. JAYARAMAN et R. C. NEWTON, *Phys. Rev.*, 126, n° 4, 1962, p. 1363.

(5) A. JAYARAMAN, W. KLEMENT et G. C. KENNEDY, *Phys. Rev. Let.*, 10, n° 9, 1963, p. 387.

(6) P. W. BRIDGMAN, *Rev. Mod. Phys.*, 7, 1935, p. 1.

(7) P. MONDAIN-MONVAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 13, fasc. 1, 1960, p. 691.

(8) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 74, 1940, p. 21.

(9) P. W. BRIDGMAN, *Ibid.*, 81, 1952, p. 165.

(10) P. W. BRIDGMAN, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 351.

(11) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 76, 1948, p. 55.

(12) J. BERGER, S. JOIGNEAU et C. FAUQUIGNON, *Comportement du soufre sous l'action d'une onde de choc* (*Colloques internationaux du C. N. R. S. sur les ondes de détonation*, Jif-sur-Yvette, 23 août-2 septembre 1961).

(13) Pour un exposé détaillé sur le fonctionnement et l'étalonnage de ce type d'appareils, *voir* T. HALL, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 125.

(14) G. TAMMANN, *Ann. Phys.*, 4e série, 3, 1900, p. 178.

(15) H. ROSE et O. MUGGE, *Neues Jahrbuch Miner.*, 48 beilageband, 1923, p. 250.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vitesse et absorption des ultrasons dans l'éthyl-2 hexanol-1.* Note (*) de Mme **Claude Moriamez** (1) et M. **Jean Van De Walle**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La vitesse et l'absorption d'ondes ultrasonores longitudinales ont été mesurées pour l'éthyl-2 hexanol-1 dans l'intervalle de température — 40, + 20°C et pour des fréquences comprises entre 1 et 12 MHz. Les courbes présentent un aspect complexe.

Dans le cadre d'une étude comparative entre les caractéristiques ultrasonores et diélectriques de liquides organiques associés, nous avons mesuré la vitesse et surtout le coefficient d'absorption d'ondes ultrasonores longitudinales dans l'éthyl-2 hexanol-1 : en effet, ce composé a déjà été étudié par ailleurs du point de vue diélectrique (2) et présente également l'avantage d'absorber notablement dans la gamme de fréquences dont nous disposons; notre choix a été justifié en outre par le fait que nous avons mesuré récemment la vitesse et l'absorption des ultrasons dans un glycol de chaîne carbonée, l'éthyl-2 hexane-diol-1.3 (3).

Produit. — L'éthyl-2 hexanol-1 est le constituant le plus abondant d'un mélange d'isomères de l'octanol connu sous le nom d' « octanol technique ». Nous avons effectué trois distillations successives sous pression normale et recueilli à chaque fois la fraction distillant à + 182°. D'autre part, pour identifier plus sûrement le composé, nous avons déterminé sa permittivité complexe aux températures de — 45 et — 65°C. L'accord entre nos mesures et celles de R. Wemelle (2) est assez bon pour qu'on puisse considérer que le produit est pur.

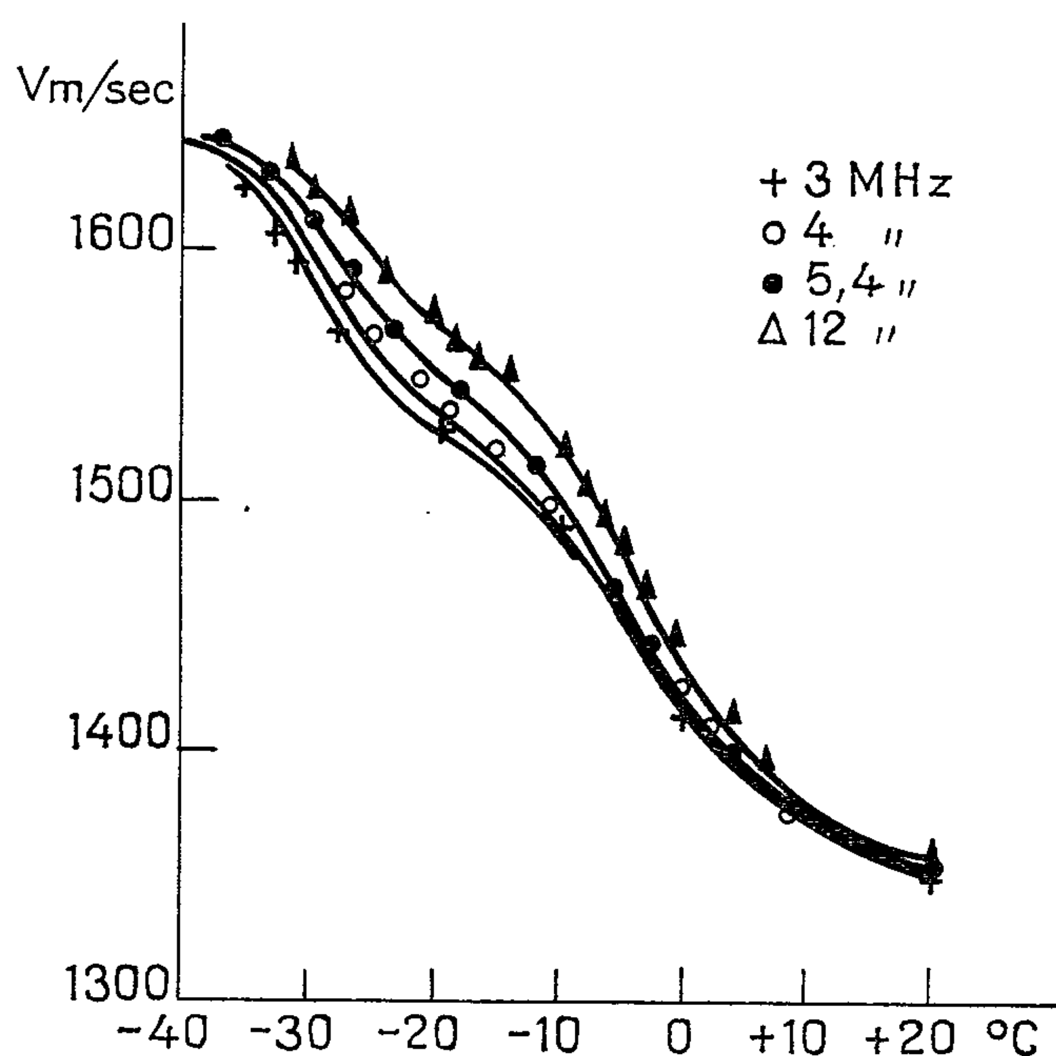


Fig. 1. — Éthyl-2 hexanol-1. Vitesse fonction de la température.

Méthode de mesure. — Elle a été décrite dans une précédente publication [3] : nous utilisons la technique des impulsions, étudiant les modifications de la forme de l'écho reçu (au besoin par comparaison avec un écho de référence) après traversée du liquide et réflexion sur un miroir de position variable.

Résultats. — On peut voir sur les figures 1, 2 et 3 les courbes représentant la vitesse V et le coefficient d'absorption α de l'intensité des ultrasons en fonction de la température pour les fréquences 3,4 5,4 et 12 MHz (le coefficient d'absorption à 1 MHz étant très faible).

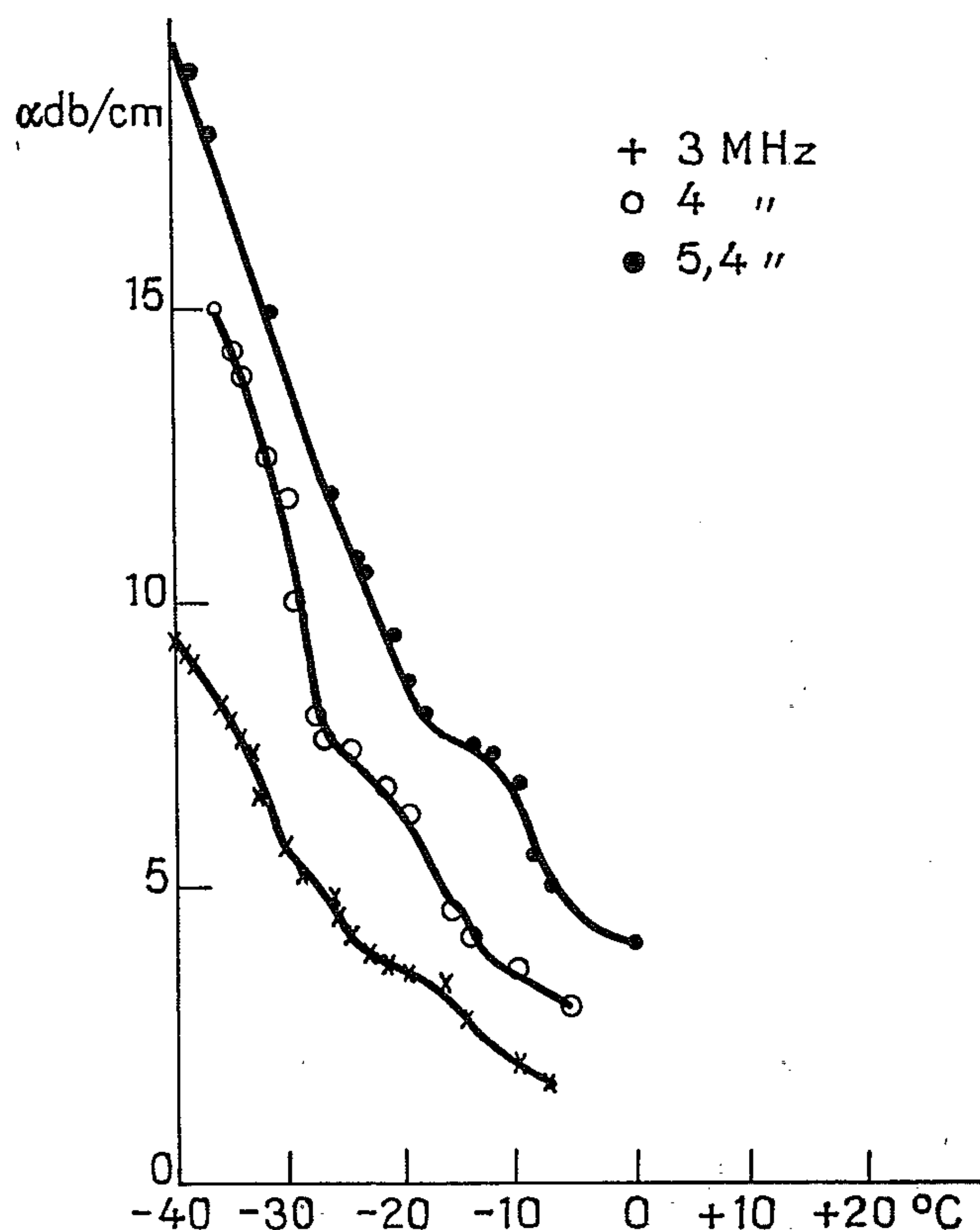


Fig. 2. — Éthyl-2 hexanol-1. Coefficient d'absorption fonction de la température.

Nous avons également tracé l'absorption par longueur d'onde $\alpha\lambda$ en décibels (*fig.* 4) pour plusieurs températures en fonction de la fréquence.

L'examen de ces diagrammes suggère plusieurs remarques :

1° La valeur du coefficient d'absorption est beaucoup plus faible dans le cas de l'éthyl-2 hexanol-1 que dans celui de l'éthyl-2 hexane-diol-1.3 (supérieure à 500 dB/cm à sa valeur maximale vers — 5°C à 12 MHz) : ce fait n'a rien d'étonnant car la viscosité macroscopique du diol $\eta = 251$ cp à $t = 21$°C est beaucoup plus élevée que celle du monoalcool $\eta = 9$ cp à $t = 21$°C et l'on sait, d'après l'équation de Stoker-Navier, que α est

directement proportionnel à η, coefficient de viscosité, en dehors de tout phénomène de relaxation.

2° L'aspect des courbes d'absorption (et de vitesse) est complexe : on peut observer, à toutes les fréquences, un épaulement sur le flanc des courbes, ce qui porterait à supposer l'existence de plusieurs mécanismes d'absorption. Le phénomène est encore plus net que dans le cas du diol

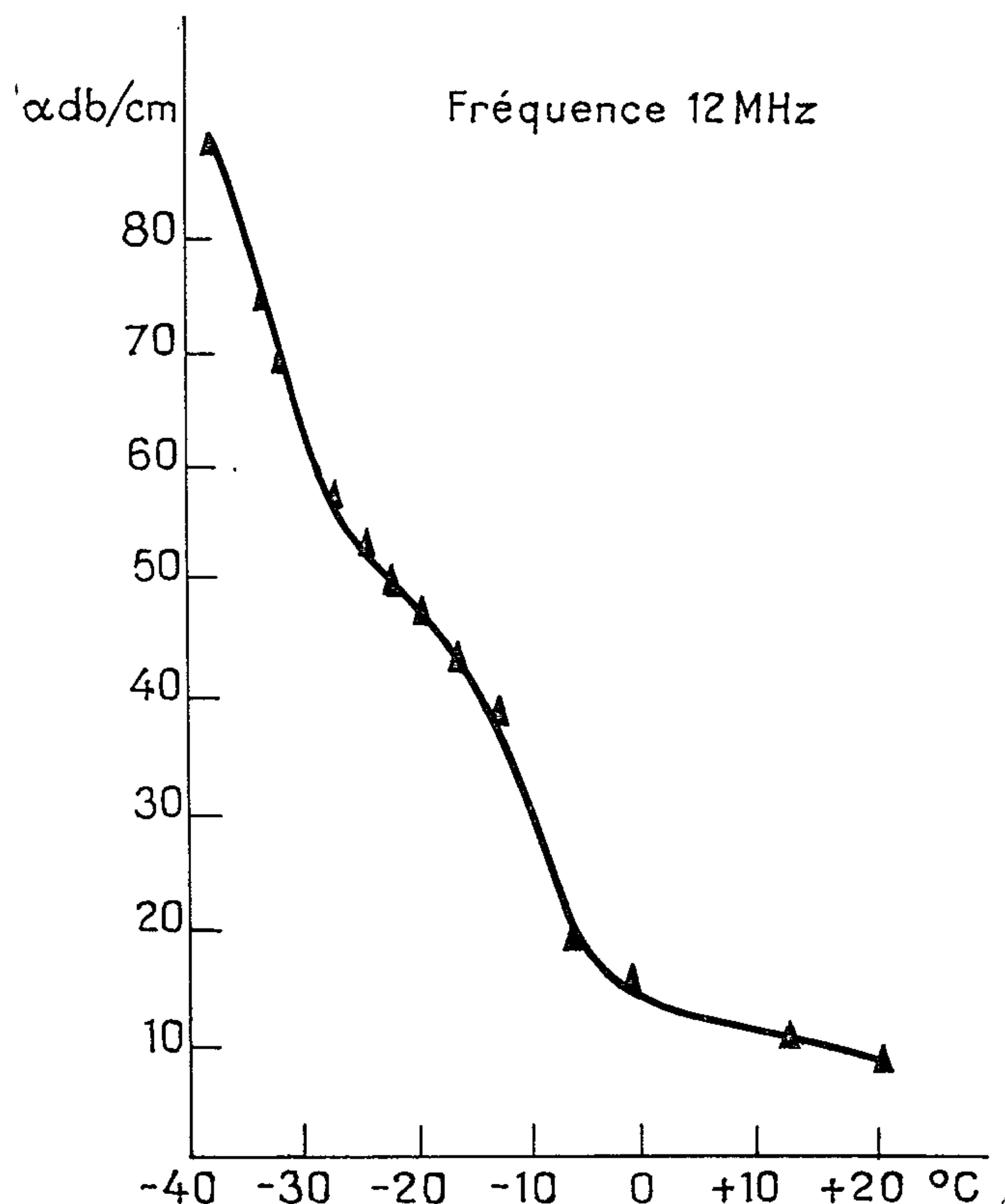


Fig. 3. — Éthyl-2- hexanol-1. Coefficient d'absorption fonction de la température.

où l'on constatait simplement pour ces mêmes courbes une allure asymétrique.

3° Si l'on étudie les variations de $\alpha\lambda$ en fonction de la fréquence, on peut observer, aux températures de — 30 et — 35°C, l'existence d'un maximum relatif pour une fréquence voisine de 4 MHz.

On sait en effet que lorsqu'un phénomène d'absorption dû à un mécanisme de relaxation structural se superpose à l'absorption « classique » la quantité $\alpha\lambda$ passe par un maximum pour une fréquence $f_c = 1/(2\pi\tau_c)$, τ_c étant le temps de relaxation associé au mécanisme [(4), (5), (6)] : ceci n'est d'ailleurs exact que dans la mesure où la dispersion de la vitesse est négligeable.

Remarquons, d'autre part, qu'à la température de — 30°C le temps de relaxation diélectrique de l'éthyl-2 hexanol-1 est égal à $4,5.10^{-8}$ s toute correction de champ interne faite (formule de Lorentz-Debye), ce qui correspond à une fréquence critique de 3,5 MHz.

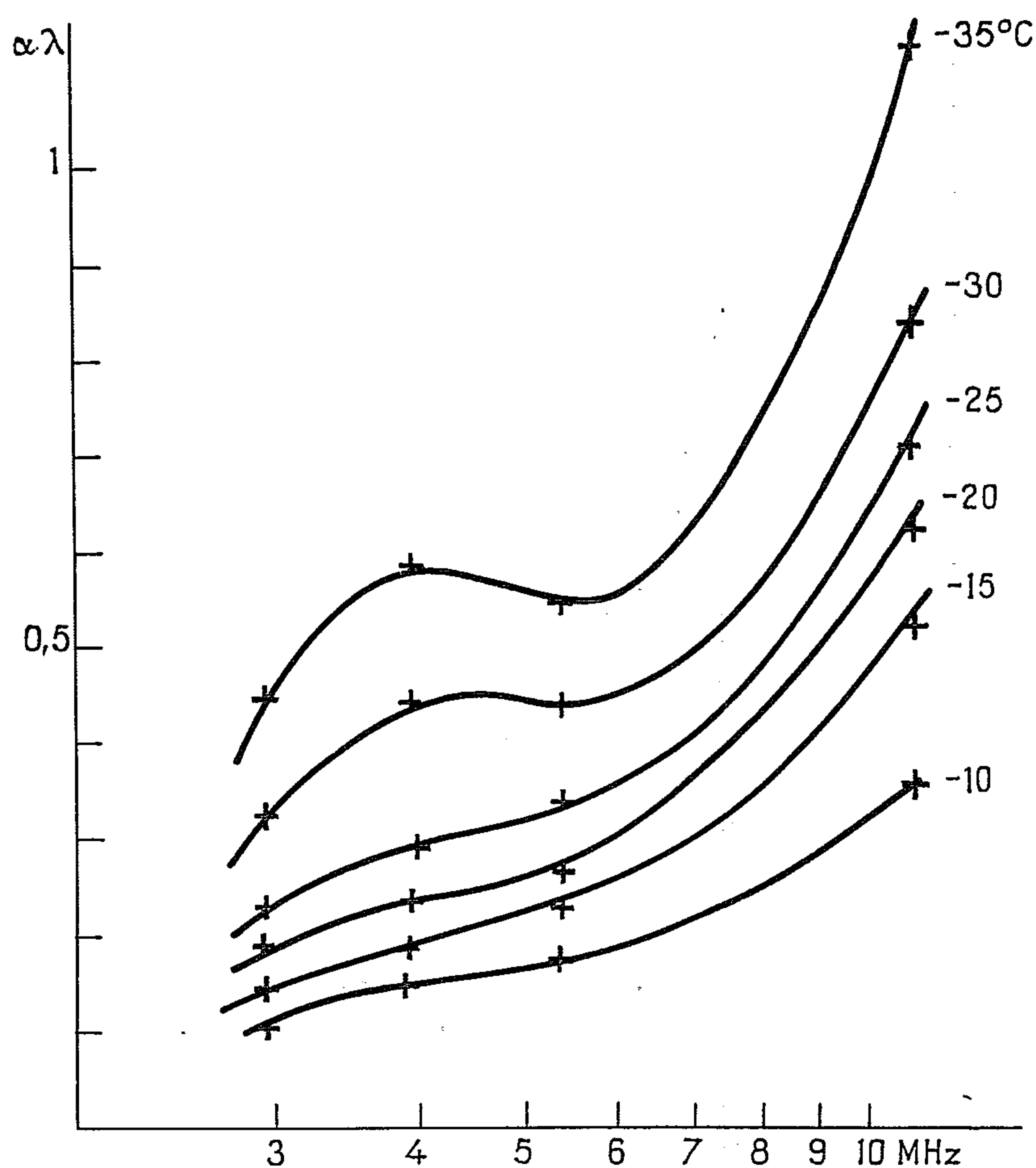


Fig. 4. — Éthyl-2 hexanol-1, αλ. Fonction de la fréquence.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) Actuellement au Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille.

(2) R. WEMELLE, *Thèse*, Lille, 1959; *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 775.

(3) Mme CL. MORIAMEZ, *J. Chim. Phys.*, n° 120, 1964 (sous presse).

(4) R. O. DAVIES et J. LAMB, *Quart. Rev.*, Grande-Bretagne, 11, 1957, p. 134-161.

(5) E. L. HEASELL et J. LAMB, *Proc. Roy. Soc.*, Grande-Bretagne, 1956, p. 233-244.

(6) M. CEVOLANI et S. PETRALIA, *Nuovo Cim. Ital.*, 7, 1958, p. 866-876.

(*Laboratoire de Physique électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la décharge autonome luminescente à basse pression, dans l'air, entre quelques solutions acides et une cathode métallique.* Note (*) de MM. **Ahmad Banège-Nia**, **François Basquin** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit brièvement un dispositif expérimental permettant de réaliser, sous faible pression, des décharges luminescentes entre une cathode métallique et quelques solutions acides; on donne les caractéristiques $V = f(I)$ ainsi que les courbes $V = G(p)$ et les droites $V = H(d)$, de ces dernières on déduit par extrapolation des considérations sur la somme $(V_c + V_a)$.

L'un de nous a étudié dans des Notes précédentes [1] les mêmes décharges à la pression atmosphérique; dans ce qui suit nous nous sommes servis d'un montage électrique analogue à celui décrit dans [2], mais dans la plupart des cas nous avons fait varier I jusqu'à 250 à 300 mA. Le dispositif expérimental dont la partie principale est le tube à décharge est représenté schématiquement sur la figure 1. L'enceinte dans laquelle la décharge se produit est un tube en verre pyrex de diamètre 12 cm et d'une capacité de 1,5 l; un corps de seringue de 50 ml est soudé à l'ouverture supérieure du tube, il en constitue le col. Un rodage plan est soudé à l'une des extrémités du piston de la même seringue, l'autre extrémité ouverte permet le passage du porte-cathode; celui-ci est un tube de cuivre auquel on a soudé d'une part la cathode — un disque de nickel de diamètre 20 mm — et d'autre part le disque D en laiton. Un joint taurique assure l'étanchéité entre D et le rodage plan. Le piston peut coulisser à l'intérieur du col du tube à décharge sans que le vide dans celui-ci soit altéré; il est solidaire d'une crémaillère à deux degrés de liberté montée sur un bâti fixe, on peut ainsi déplacer verticalement l'ensemble piston-porte-cathode et modifier à volonté la longueur de la décharge. Le col du tube est tenu dans un collier métallique fixé sur le bâti par trois vis calantes à 120° qui permettent de réaliser le parallélisme entre la cathode et la surface de la solution. Le fond du tube est relié à un ballon qui sert de réservoir, les solutions y sont introduites après dégazage par ébullition sous faible pression.

Les déplacements de l'anode (solution électrolytique) sont obtenus par création d'un gradient de pression entre le tube à décharge et le réservoir et le cas échéant en déplaçant verticalement celui-ci. Le fil de platine qui amène le courant dans la solution est placé dans un petit tube en verre soudé à l'intérieur du tube à décharge, son rôle est de canaliser les dégagements anodiques en dehors de la zone de décharge vers la prise de vide où ils sont aspirés à l'extérieur. Le tube est plongé dans un bain thermostatique et la température de la solution maintenue à la valeur désirée (la tension de vapeur de la solution limite cependant la température à des valeurs peu élevées). La paroi externe du porte-

cathode ainsi que les bords de la cathode ont été recouverts d'une couche d'araldyte afin de les isoler électriquement et de délimiter la surface de la cathode; celle-ci est maintenue à la température ambiante pendant la décharge par une circulation d'eau (tubes T_1 et T_2). Elle a été polie comme précédemment, toutefois sous faible pression l'amorçage est facile et la

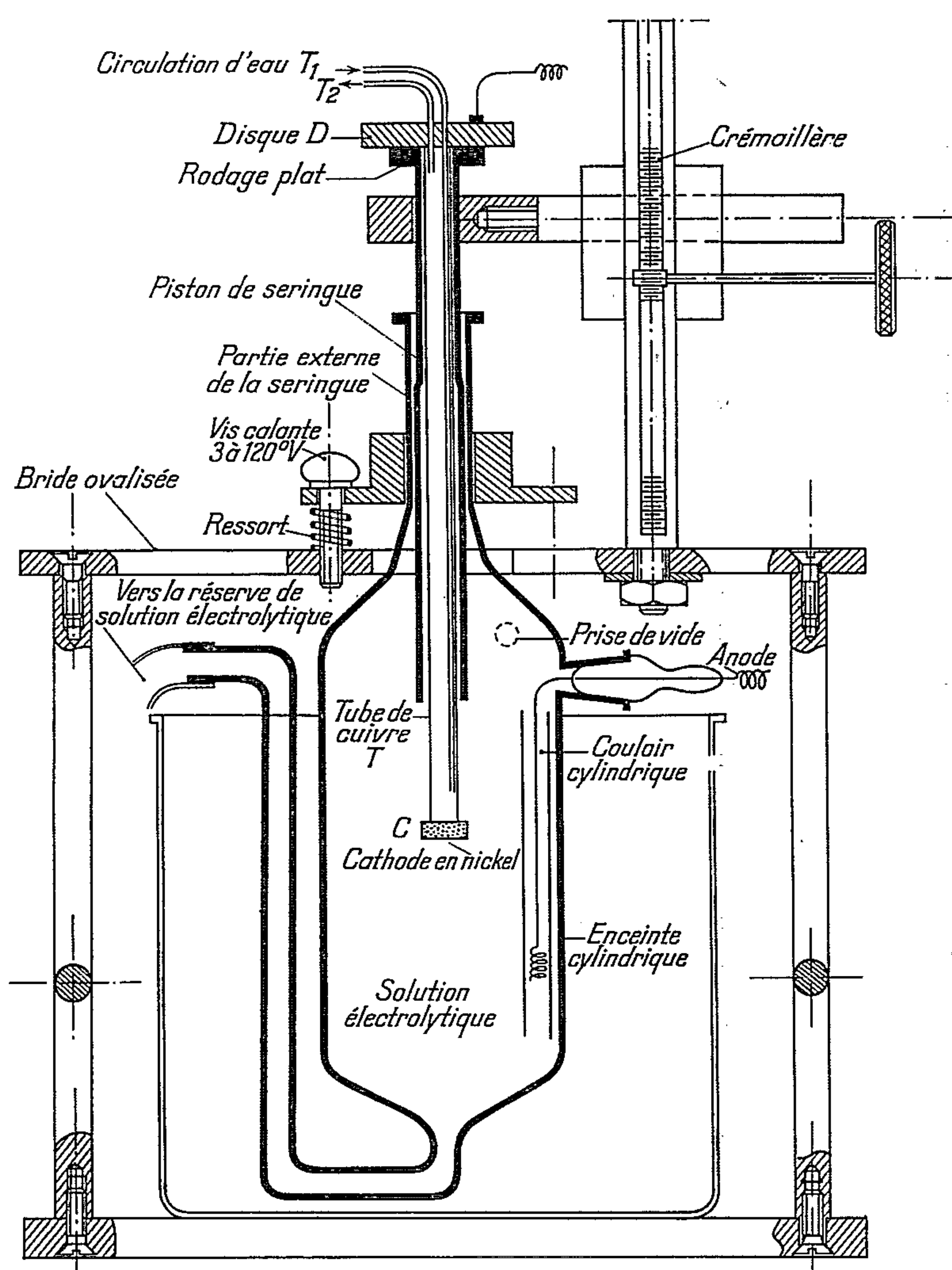


Fig. 1.

stabilité est obtenue moyennant quelques précautions plus aisément qu'à la pression atmosphérique.

Les courbes de la figure 2 représentent les caractéristiques $V = f(I)$ pour des solutions de H_2SO_4 et HCl N et N/10 aux environs de 3° sous la pression de 13 mm de mercure et pour une distance interélectrodes $d = 3$ cm. Afin de pouvoir comparer nous avons reproduit sur la même figure la caractéristique courant-tension d'une solution de HCl N à 4° sous la pression atmosphérique pour $d = 0,3$ cm. Pour $d = 3$ cm on doit consi-

dérer une courbe analogue à celle-ci et située 1600 V au-dessus d'elle (on l'obtient par extrapolation); on remarque que l'allure des caractéristiques reste comparable à celle que nous avons obtenue à la pression atmosphérique et cependant la branche ascendante de la courbe monte beaucoup plus lentement; la valeur moyenne du champ électrique E_m

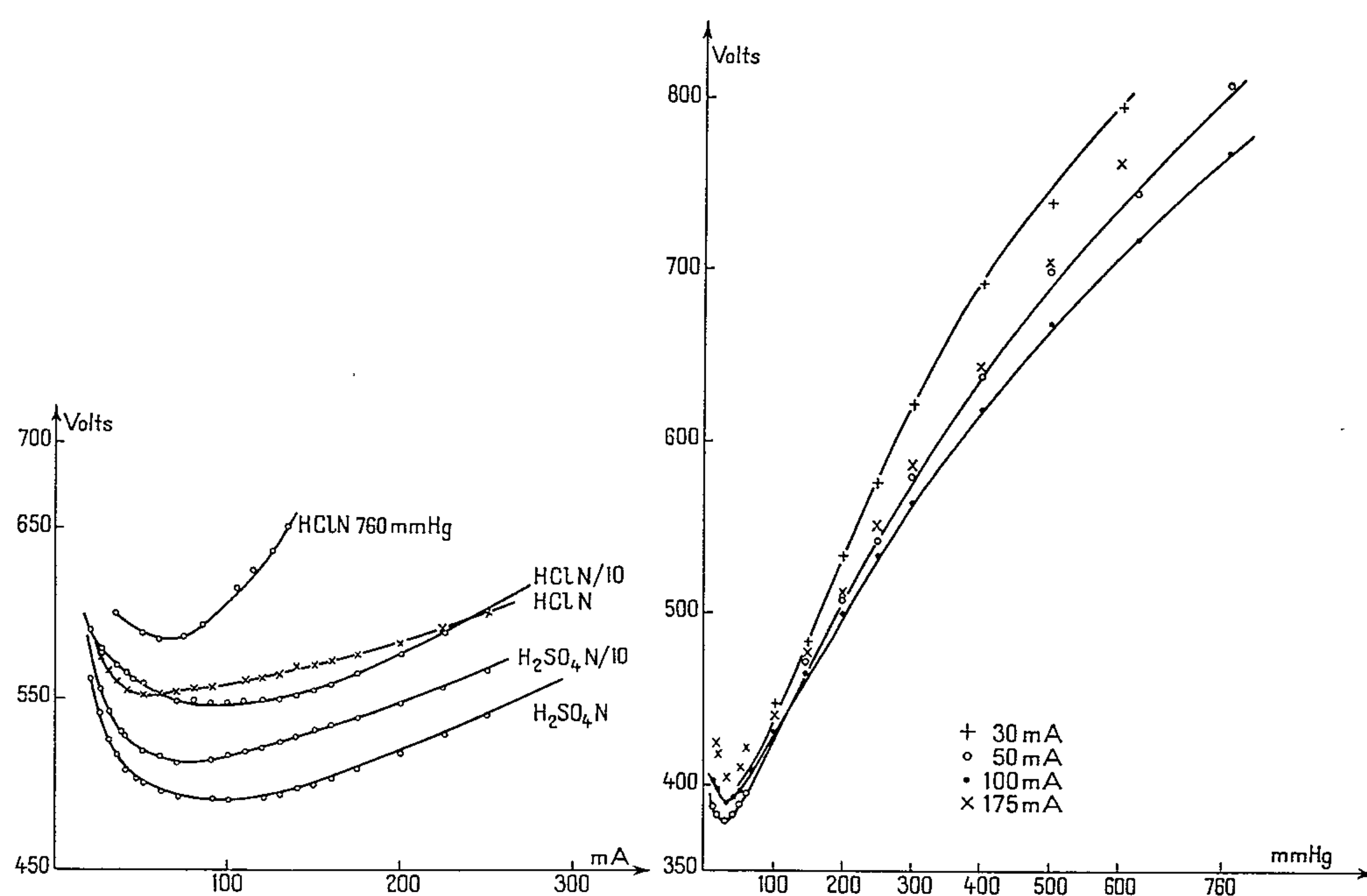


Fig. 2. Fig. 3.

dans l'espace interélectrodes en dehors des zones cathodique et anodique est beaucoup plus faible qu'à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen des électrons étant plus grand, ils peuvent acquérir l'énergie nécessaire à l'ionisation du gaz avec un champ plus faible. Lorsque la pression

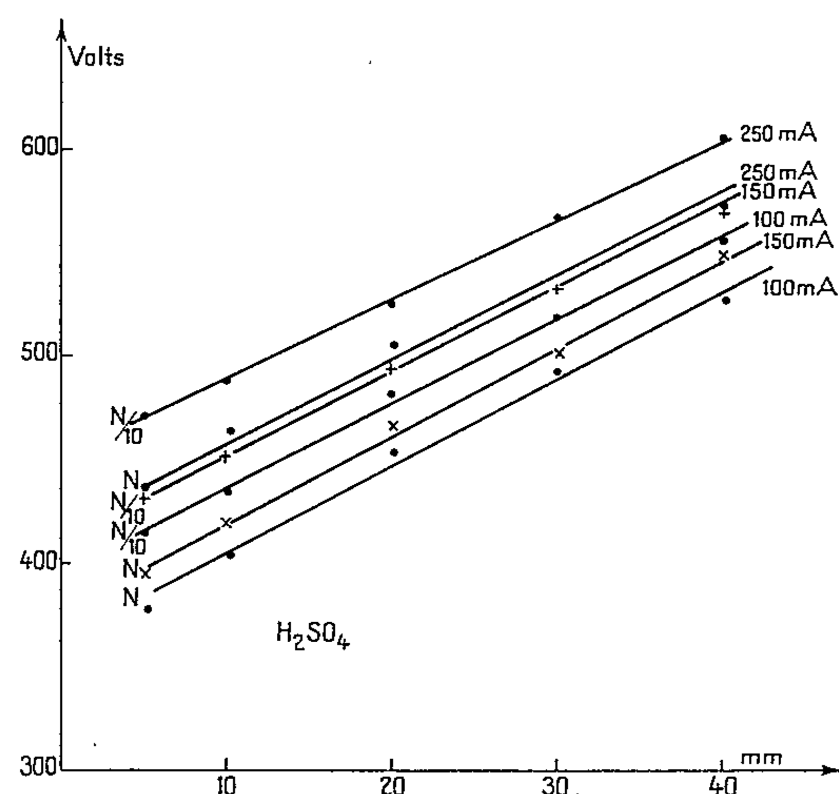


Fig. 4.

passe d'une atmosphère à 13 mm de mercure les minimums des caractéristiques deviennent de plus en plus aplatis mais leur abscisse semble varier très peu.

La figure 3 représente des courbes $V = G(p)$ pour $d = 0{,}5$ cm et pour des intensités données : il va de soi que les courbes $V = f(pd)$ sont analogues, car ici nous n'avons fait varier que la pression. V passe par des minimums pour $pd \simeq 15$ mm de mercure par centimètre et $V \simeq 390$ V (aux basses et fortes pressions la probabilité d'ionisation est plus faible). $V = G(p)$ semble indépendant de I dans une zone située aux faibles pressions.

La figure 4 représente les droites $V = H(d)$ pour quelques valeurs de I et pour H_2SO_4 N et N/10 à 3° et à 13 mm de mercure, elles ont pour équation $V = E_m d + (V_c + V_a)$.

Les ordonnées à l'origine déterminent dans différents cas la somme de chute cathodique et anodique $(V_c + V_a)$, elle est fonction de I; la surface de la cathode se couvrant entièrement par la décharge, la densité du courant J augmente proportionnellement à I et entraîne l'augmentation de V_c. Voici quelques valeurs de $(V_c + V_a)$ à 13 mm de mercure et à 3°.

	$(V_c + V_a)$ en volts.	
I (mA).	SO_4H_2N.	$SO_4H_2N/10$.
100	362	393
150	376	406
250	416	444

E_m est déterminé par la pente des droites, pour des solutions N et N/10. E_m semble indépendant de la concentration de la solution ainsi que de l'intensité du courant.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. Banège-Nia, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1421; P. Barret, *Publ. scient. et tech. Min. Air*; L.-H. Collet, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 309; Makowetzky, *Z. Electroch.*, 17, 1911, p. 217; Denaro-Hickling, *J. Elec. Soc.*, U. S. A., n° 5, 1958, p. 205.

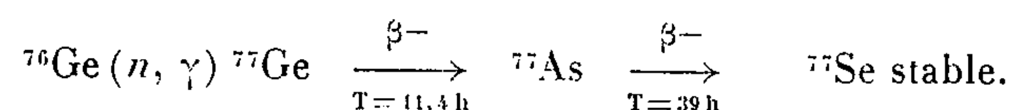
(2) G. Darmois, A. Banège-Nia et G. Thomas, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1619.

(*Laboratoire de Physique Enseignement, 1, rue Victor Cousin, Paris Ve*).

RADIOCHIMIE. — *Étude des états de valence du radioarsenic formé par désintégration* β^- *du germanium 77 dans* GeO_2. Note (*) de M. **Michel Genet** et Mlle **Christiane Ferradini**, présentée par M. Georges Champetier.

La désintégration β^- du germanium 77 dans GeO_2 conduit à la formation de 85 % de As^{III} et 15 % de As^{V}; toutefois on n'observe cette répartition que si certaines conditions physicochimiques sont réalisées au moment de la dissolution. Nous avons essayé de préciser notamment l'influence de la présence de quantités pondérables de As^{III}, du pH et de l'oxygène dissous.

Dans le cadre d'une étude chimique du radioarsenic obtenu à partir de diverses réactions nucléaires, nous avons, dans une première partie, essayé de déterminer les degrés d'oxydation de ^{77}As formé par irradiation de GeO_2 suivant le processus :

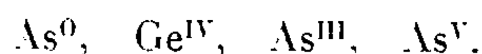


$$^{76}Ge(n, \gamma)\,^{77}Ge \xrightarrow[T=11,4\,h]{\beta-} {}^{77}As \xrightarrow[T=39\,h]{\beta-} {}^{77}Se \text{ stable.}$$

Ce système a déjà fait l'objet de deux publications de G. B. Baró et A. H. W. Aten Jr. [(1), (2)].

Techniques expérimentales. — On irradie, sans traitement préalable, 1 g d'oxyde de GeO_2 (Johnson-Matthey) pendant 130 h à la pile EL 2 (C. E. A., Saclay). Le flux moyen de neutrons est d'environ $1,5.10^{12}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$. La dissolution de 20 mg de GeO_2 irradié (Ge^*O_2) est réalisée dans 1 cm^3 de solution de préférence alcaline. Dans certaines expériences, cette solution a été dégazée auparavant par congélation et pompage sous un vide de 10^{-6} mm de mercure.

L'analyse de 20 mm^3 de la solution de germanium, rendue 3.10^{-2} M en As^{III} est effectuée par électrophorèse sur des bandes de papier Whatman 3 MM (39×3 cm) imprégnées de solution de potasse décarbonatée 0,05 N. Une tension de 600 V est appliquée pendant 1 h. Cette méthode analytique permet de séparer :



$$As^0,\quad Ge^{IV},\quad As^{III},\quad As^{V}.$$

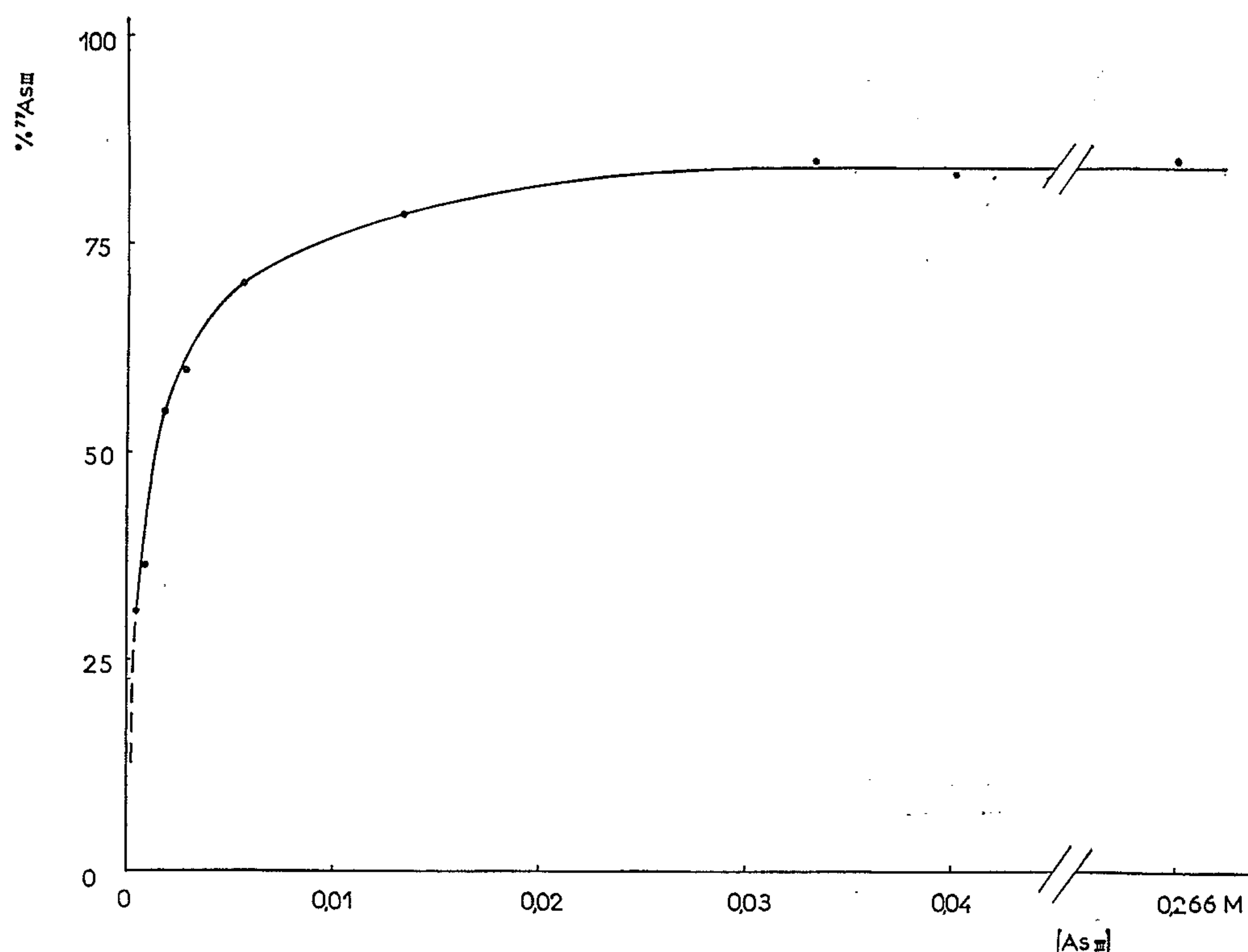
Après séchage de la bande de papier, les proportions de $^{77}As^{III}$ et $^{77}As^{V}$ sont déterminées à 1 % près, en mesurant au compteur Geiger-Müller la répartition de l'activité β^- le long du chromatogramme.

La quantité de As^0, s'il s'en forme, est dans tous les cas inférieure à 1 % de la quantité totale de radioarsenic.

Influence de As^{III}. — La répartition de ^{77}As entre les états de valence III et V dépend de la quantité de As^{III} présente dans le milieu dans lequel la dissolution de Ge^*O_2 est effectuée.

Lorsque celle-ci a lieu dans une solution de KOH 1,4 N exempte de As^{III}, tout l'arsenic formé pendant et après irradiation se retrouve sous forme de $^{77}As^{V}$. C'est seulement lorsqu'on dissout Ge^*O_2 dans une solution

KOH 1,4 N contenant déjà une certaine quantité d'arsénite qu'on constate la présence de $^{77}As^{III}$. Le pourcentage de $^{77}As^{III}$ mesuré croît avec la concentration d'arsénite et atteint la valeur maximale de 85 % pour $[As^{III}] > 3.10^{-2}$ M (courbe ci-jointe).



Courbe de protection de $^{77}As^{III}$ par As^{III}.

Nous avons vérifié que l'addition d'une quantité pondérable de As^{III} après dissolution de Ge^*O_2 ne protégeait pas le radioarsenic trivalent. Il en est de même si l'arsenic inactif ajouté au moment de la dissolution est sous forme pentavalente.

Influence du pH. — D'autre part, nous avons constaté que la quantité de $^{77}As^{III}$ séparée dépendait du pH du milieu de dissolution.

La dissolution de Ge^*O_2 dans des solutions de pH voisin de la neutralité, entraîne une variation importante du pH, ce qui nous a obligés à maintenir celui-ci sensiblement constant.

Le pourcentage de $^{77}As^{III}$, dans ces conditions, a pu être estimé à 50 ± 15 % pour des pH compris entre 7 et 12.

Dans ce domaine de pH l'addition de As^{III} conduit à la même distribution qu'en solution KOH 1,4 N, soit $^{77}As^{III}$: 85 %, $^{77}As^{V}$: 15 %.

Influence de l'oxygène dissous. — Afin de voir si l'oxydation de $^{77}As^{III}$ à l'échelle des indicateurs était due à la présence de l'oxygène dissous ($\sim 2.10^{-4}$ M), on a traité Ge^*O_2 par une solution de pH 12 préalablement

dégazée, en n'ajoutant la solution d'arsénite, également dégazée, qu'après la dissolution, mais avant d'effectuer la rentrée d'air. L'analyse indiquait alors la distribution : 82,5 % de $^{77}As^{III}$ et 17,5 % de $^{77}As^{V}$.

Conclusion. — Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats.

Conditions de dissolution de $Ge^{*}O_2$.	% $^{77}As^{III}$.	% $^{77}As^{V}$.
Solution 1,4 N KOH	0	100
» 1,4 N KOH et 3.10^{-2} M As^{III}	85	15
» 1,4 N KOH et 3.10^{-2} M As^{V}	0	100
» de KOH à pH 12 et 3.10^{-2} M As^{III}	85	15
» KOH de pH compris entre 7 et 12	50 ± 15	50 ∓ 15
» dégazée de KOH à pH 12	82,5	17,5

D'après cette étude des différents paramètres qui semblent jouer un rôle important au moment de la dissolution, nous pensons que la répartition de 85 % de $^{77}As^{III}$ et 15 % de $^{77}As^{V}$ peut être considérée comme la plus significative vis-à-vis des phénomènes qui précèdent cette dissolution.

Cette répartition est un peu différente de celle déterminée par Baró et Aten (70 % $^{77}As^{III}$, 30 % $^{77}As^{V}$) qui ont séparé As^{III} et As^{V} par une réaction de précipitation.

Nous nous proposons d'examiner l'effet d'un chauffage préalable de GeO_2, ainsi que celui d'un recuit thermique postérieur à l'irradiation.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. B. Baró, *Thèse*, Buenos-Aires, 1961.

(2) G. B. Baró et A. H. W. Aten, Jr., *Symposium on Chemical Effects of nuclear transformations*, Prague, octobre 1960 (International Atomic Energy Agency, Vienne, 1961), vol. II, p. 233.

(*Institut du Radium, Laboratoire Curie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude au microscope électronique du stade de pré-précipitation dans* FeO. Note (*) de MM. **Toshio Herai**, **Barry Thomas**, **Jack Manenc** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de protoxyde vieillis à 300°C sont examinés par transmission au microscope électronique. On observe des plaquettes orientées parallèlement aux plans { 100 }; leur taille et leur espacement croissent en fonction du temps de revenu. Elles ne sont présentes que dans un certain domaine de température et de composition, en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

L'étude par diffraction des rayons X de la décomposition du protoxyde de fer a montré l'existence d'un stade de pré-précipitation qui correspond à la séparation de la matrice en deux phases, l'une riche en fer, l'autre riche en oxygène et ordonnée [(1), (2)]. Ces deux phases forment à 300° une structure modulée de plaquettes alternées, cohérentes, parallèles aux plans { 100 }.

Nous avons observé ces plaquettes par microscopie électronique suivant la technique des lames minces examinées par transmission.

Préparation des échantillons. — On dispose de monocristaux de 10 à 15 mm de diamètre et de 1 à 1,5 mm d'épaisseur, dont les grandes faces ont une orientation voisine du plan (100). Leur composition est bien définie et vérifiée par la mesure du paramètre de la maille après trempe (3). On procède au traitement de revenu, puis on effectue l'amincissement par dissolution chimique de la manière suivante :

L'épaisseur est réduite mécaniquement jusqu'à 0,3 mm environ. Un jet d'acide orthophosphorique à 80 % maintenu à 90°C est ensuite projeté sur l'échantillon dont les bords sont protégés par du vernis. La progression de la dissolution est suivie à l'aide d'une loupe stéréoscopique et l'on arrête au moment où des trous commencent à se former. L'épaisseur

Explication des Figures.

Fig. 1. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,948}O$ trempé à partir de 1000°C (G × 60 000).

Fig. 2. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,948}O$ trempé à partir de 1000°C et vieilli 5 mn à 300°C (G × 60 000).

Fig. 3. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,948}O$ trempé à partir de 1000°C et vieilli 20 mn à 300°C (G × 60 000).

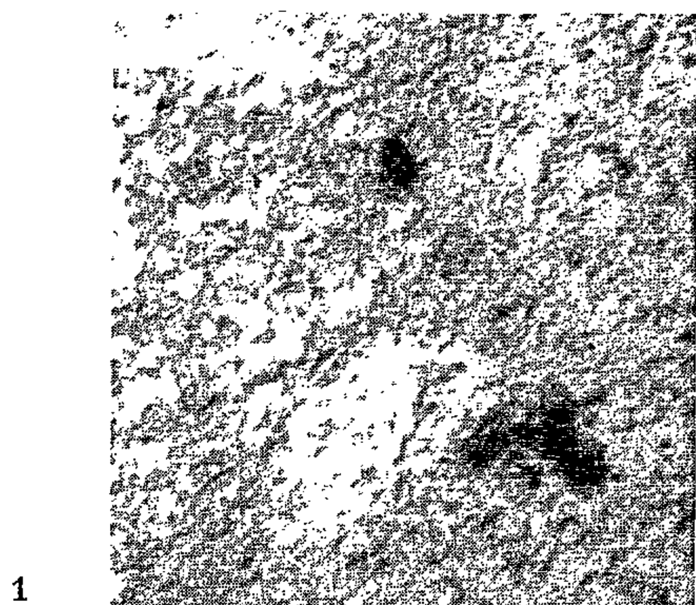
Fig. 4. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,948}O$ trempé à partir de 1000°C et vieilli 40 mn à 300°C (G × 60 000).

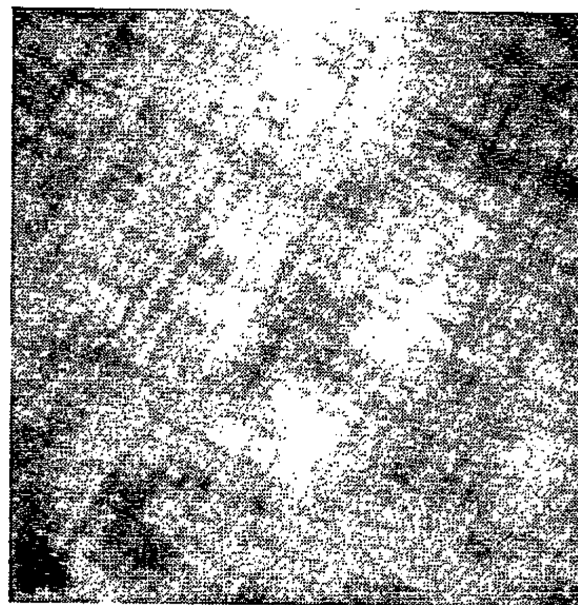
Fig. 5. — Diagramme de diffraction d'électrons, échantillon vieilli 20 mn à 300°C.

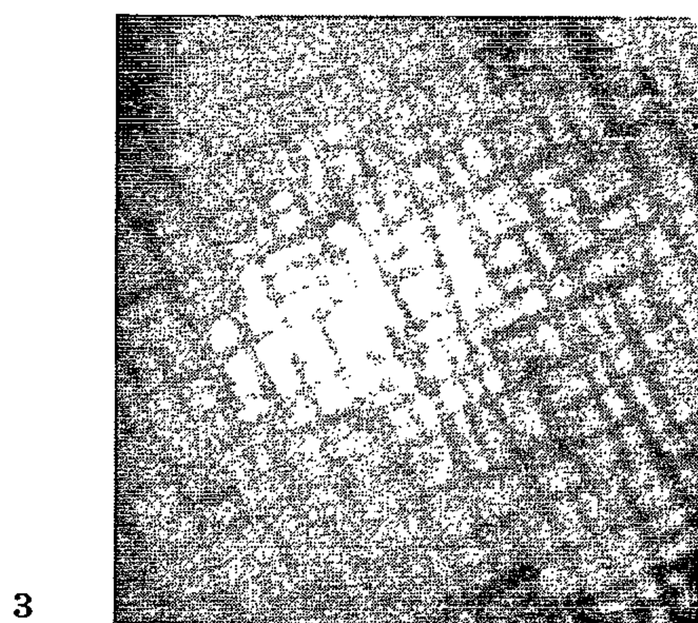
Fig. 6. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,924}O$ trempé à partir de 1000°C et vieilli 20 mn à 300°C (G × 60 000).

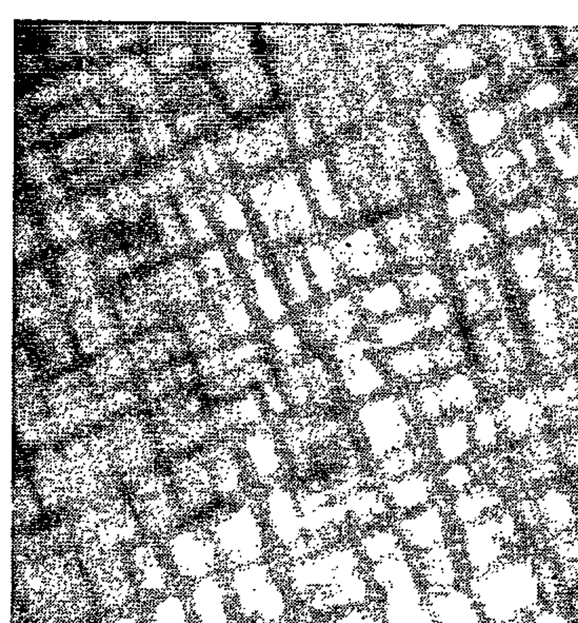
Fig. 7. — Micrographie électronique par transmission d'un échantillon $Fe_{0,891}O$ trempé à partir de 1000°C (G × 60 000).

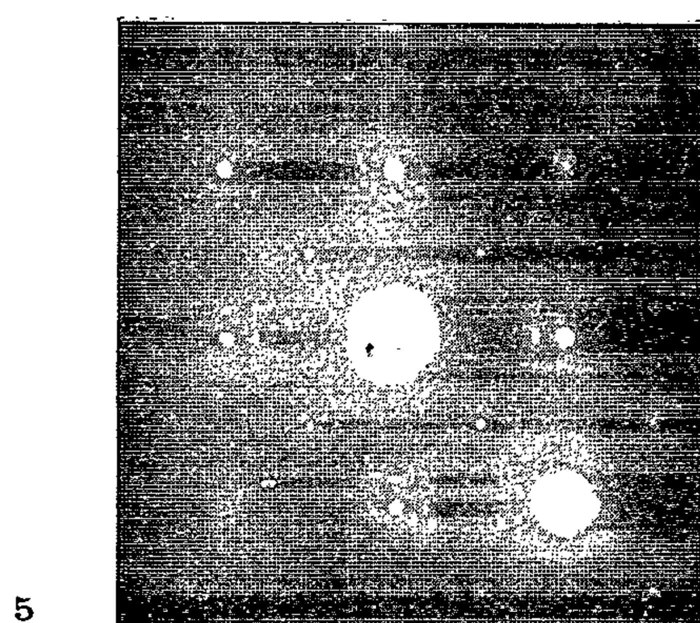
Fig. 8. — Diagramme de diffraction d'électrons sur un échantillon $Fe_{0,891}O$.

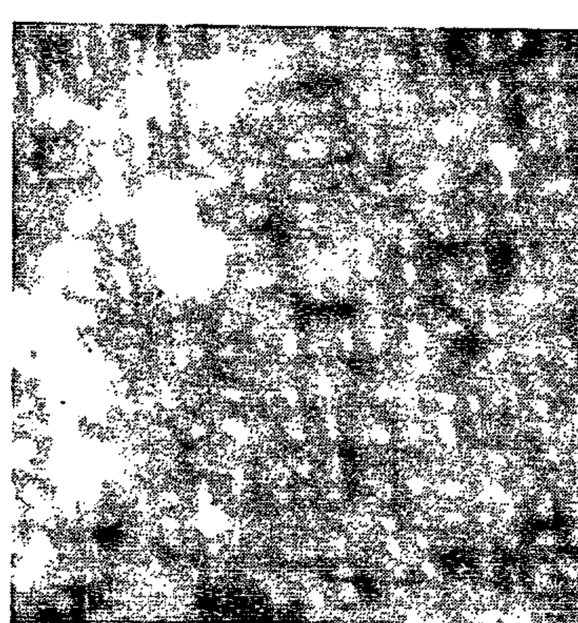

1

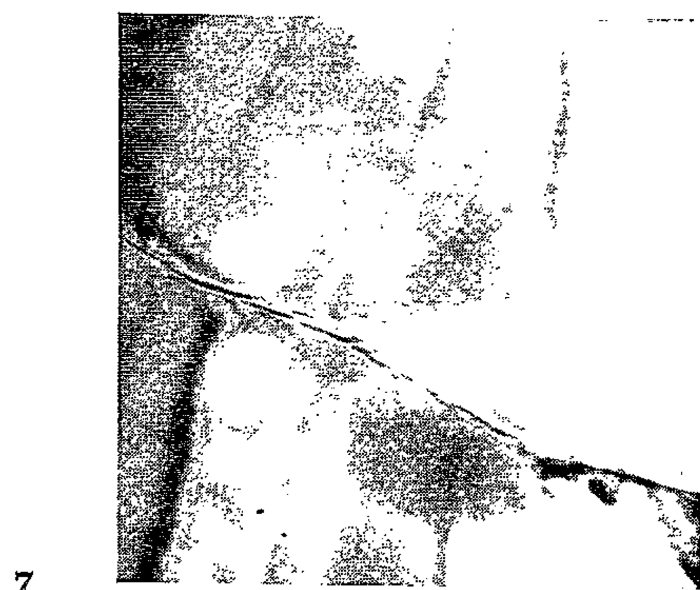

2

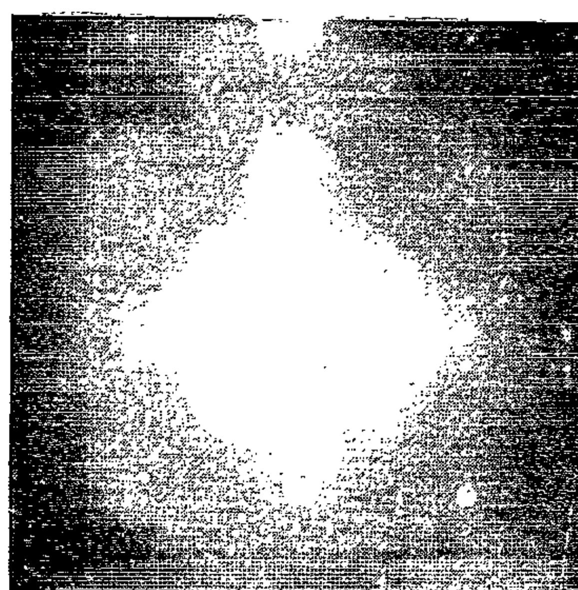

3


4


5


6


7


8

n'est pas uniforme, mais il y a des zones où elle est suffisamment faible pour être traversée par les électrons de 100 keV du microscope électronique.

RÉSULTATS. — *Protoxyde saturé en fer à* 1000°C ($Fe_{0,948}O$). — Des échantillons ont été examinés à l'état trempé. On observe sur les diagrammes de diffraction des rayons X, une légère diffusion anormale, ainsi que des taches de surstructure larges et faibles. La micrographie de la figure 1 qui correspond à cet état montre une structure mal définie, observée dans plusieurs lames. Il y a donc un début de rassemblement des lacunes au cours du refroidissement, imputable à une trempe insuffisamment efficace ([2]).

Des cristaux ont été, d'autre part, soumis à un vieillissement à 300°C. La figure 2 montre l'image obtenue pour un revenu de 5 mn à cette température. La microstructure a radicalement changé par rapport à l'état trempé. On distingue maintenant des plaquettes sombres orientées parallèlement aux axes [010] et [001] et qui forment un quadrillage assez régulier.

Les figures 3 et 4 ont été obtenues sur des lames traitées respectivement pendant 20 et 40 mn à 300°C. La forme des plaquettes ne change pas sensiblement en fonction du temps de revenu, mais leur taille et leur espacement augmentent lentement. Nous avons mesuré la distance moyenne qui sépare le centre de deux plaquettes consécutives et parallèles. Elle est de 350, 450 et 620 Å après respectivement 5, 20 et 40 mn à 300°C. Ces valeurs sont voisines de celles qu'on déduit des mesures de l'écartement des nœuds satellites à partir des réflexions principales sur les diagrammes de diffraction de rayons X. Précisons que les diagrammes et les micrographies ont été obtenus sur les mêmes échantillons.

On observe, d'autre part, les taches de surstructure sur les diagrammes de diffraction d'électrons. Ces taches, qui correspondent à la phase riche en oxygène, s'affinent et s'intensifient en même temps que les plaquettes apparaissent et grandissent. La figure 5 montre le diagramme obtenu sur la lame qui a subi un vieillissement de 20 mn à 300°C.

Protoxyde riche en oxygène ($Fe_{0,924}O$). — L'aspect des lames à l'état trempé est comparable à celui du protoxyde riche en fer. Par contre, on trouve après vieillissement une différence assez nette. La figure 6 montre l'image obtenue après un revenu de 20 mn à 300°C. On distingue encore un quadrillage, mais les plaquettes foncées sont plus épaisses et le volume de la phase claire est bien moins important que précédemment.

Ces plaquettes sombres semblent correspondre à la phase riche en oxygène. Nous espérons le confirmer en étudiant l'origine du contraste des micrographies. Enfin, les échantillons riches en oxygène dont la composition se situe au-delà de $Fe_{0,920}O$ ne présentent plus de microstructure, comme le montre la figure 7 pour $Fe_{0,891}O$. Cependant les taches de surstructure sont bien visibles. Ainsi on voit sur la figure 8

un diagramme de diffraction d'électrons qui comporte les taches caractéristiques du protoxyde très riche en oxygène.

Ces résultats préliminaires confirment dès à présent l'interprétation donnée précédemment ([2]) de la diffusion anormale des rayons X. Les nœuds satellites très fins observés après vieillissement à 300°C ont pour origine une distorsion planaire du réseau. Celle-ci s'explique bien par la présence des plaquettes visibles sur les micrographies. Des essais sont en cours pour vérifier si les précipités ont une forme différente à basse température correspondant ainsi à une distorsion non planaire du réseau.

L'existence d'une lacune de miscibilité métastable dans laquelle coexistent les domaines enrichis et appauvris en fer est également confirmée par la variation de volume relatif des deux phases en fonction de la composition de la matrice.

La limite supérieure de cette lacune avait été située vers 320°, température au-dessus de laquelle la pré-précipitation n'a pas lieu. Ainsi, on observe une microstructure analogue à celle de la figure 1 caractéristique de l'état trempé dans un échantillon traité 10 mn à 350°C et refroidi rapidement.

(*) Séance du 20 avril 1964.

([1]) J. Manenc, J. Bourgeot et J. Bénard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 931.
([2]) J. Manenc, J. Bourgeot et T. Herai, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4263.
([3]) E. Marion, *Thèse Doc. Mét.*, Université de Nancy, 1955, n° 24.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Paires de dislocations dans un alliage ordonné à courte distance.* Note (*) de Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La tendance de dislocations à s'apparier, observée dans certains alliages désordonnés à grande distance est attribuée à l'ordre à courte distance.

Nous avons signalé (1) l'existence de dislocations de surstructure dans un alliage Ni_3Fe ordonné. Par contre, dans l'alliage désordonné, écroui par traction de quelques pour-cent, les dislocations sont simples et généralement empilées dans des plans (111) avec quelques glissements croisés.

Cependant dans certains cas nous avons pu mettre en évidence des dislocations groupées par paires dans des alliages qui ne présentent pas d'ordre à grande distance. Ces échantillons ont subi les traitements thermiques suivants : recristallisation vers 900°C de l'alliage laminé, suivi d'un écrouissage assez faible (allongement de quelques pour-cent), recuit à 900°C puis refroidissement dans un four à forte inertie thermique (de 900 à 300°C en 7 h environ). Ces échantillons sont amincis électrolytiquement puis observés dans un microscope électronique O. P. L. avec un potentiel d'accélération de 100 kV.

Si certaines dislocations sont bloquées dans des parois de polygonisation, d'autres ne le sont pas. En particulier, on observe quelques empilements et des dislocations plus ou moins éparses. On voit (*fig.* 1 et 2) qu'à une extrémité de l'empilement, les dislocations sont associées deux par deux. L'écart entre les autres dislocations augmente vite et, dans un même plan de glissement, on note deux ou trois « paires » au maximum. Cette tendance se manifeste aussi avec des dislocations plus éparses (*fig.* 3 et 4).

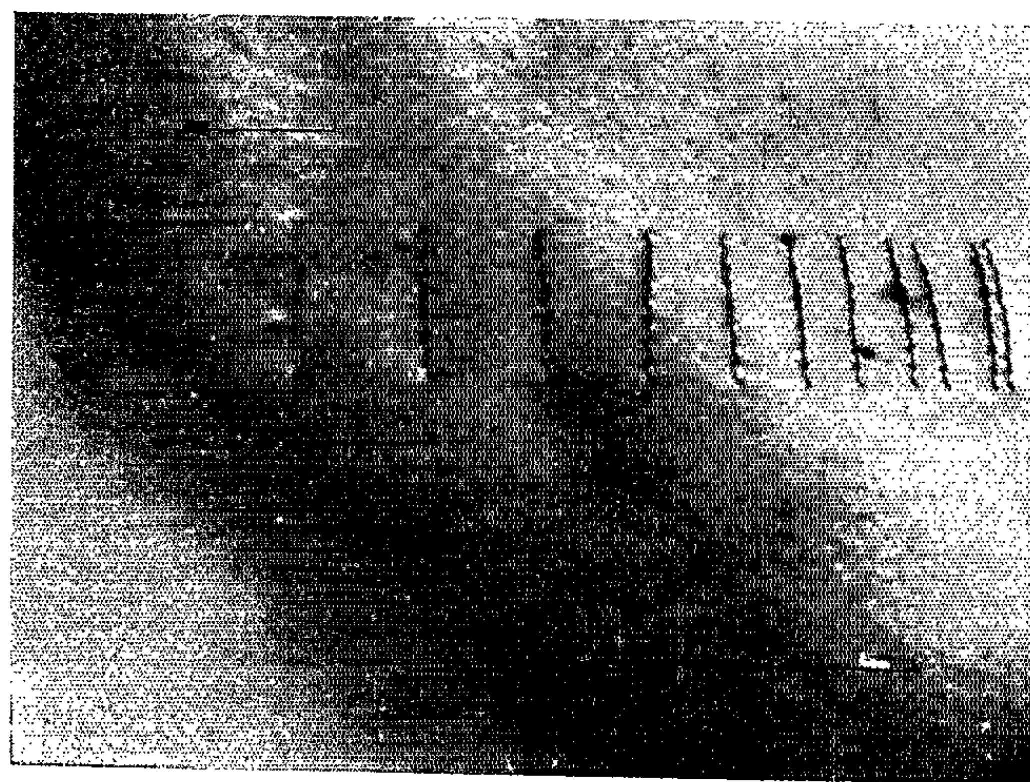


Fig. 1. — Alliage Ni_3Fe recuit à 900°C après écrouissage faible et refroidi lentement.

Dans les empilements on a noté un déplacement des dislocations en cours d'observation dans le sens indiqué par la flèche (*fig.* 1 et 2). Contrairement à ce qu'on observe dans le cas des métaux non alliés le mouvement est très lent.



Fig. 2. — Alliage Ni_3Fe recuit à 900°C après écrouissage faible et refroidi lentement.

Marcinkowski [2], a trouvé des dislocations empilées analogues dans un alliage $AuCu_3$ trempé depuis 900°C. Il attribue la formation des paires à la création de parois d'antiphases dans de très petits domaines ordonnés

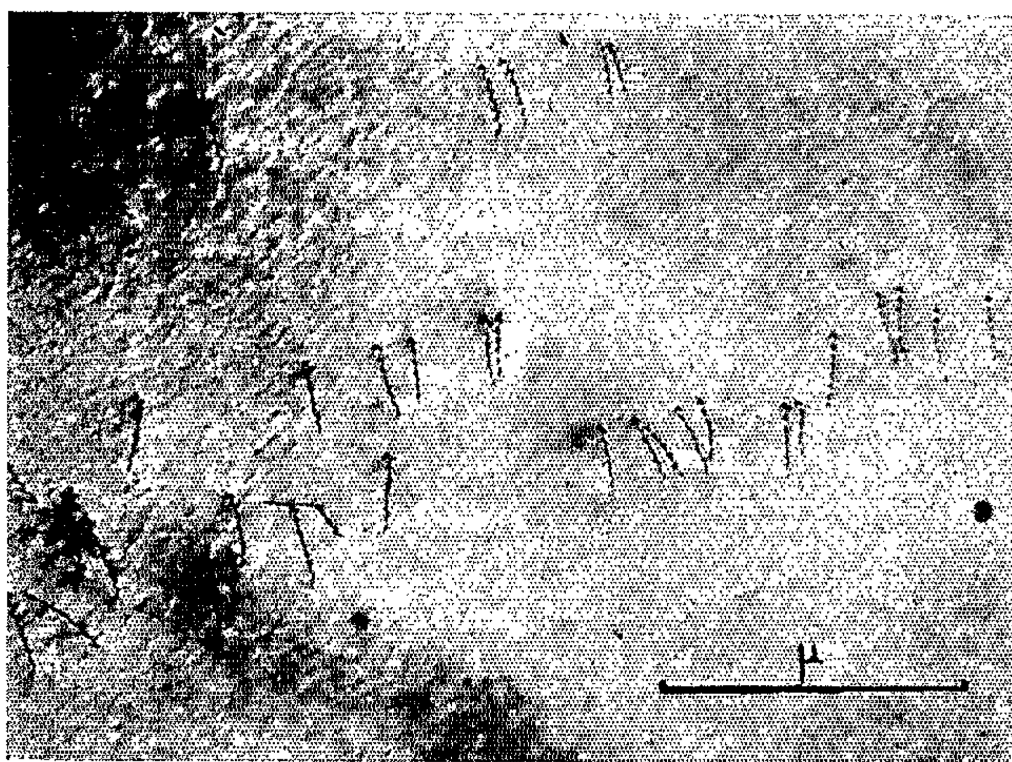


Fig. 3. — Alliage Ni_3Fe recuit à 900°C après écrouissage faible et refroidi lentement.

durant le glissement des dislocations. Dans notre cas il ne semble pas que l'existence de tels domaines puisse être invoquée. Seul, un ordre à courte distance peut exister dans nos échantillons. Une étude parallèle de diffraction des rayons X montre en effet que l'ordre à grande distance ne commence à apparaître, dans de très petits domaines, qu'après un recuit

de 1 jour à 470°C (température de transformation : $T_c \simeq 505°C$). Par contre, l'existence de dislocations de ce genre, observées par Swann et Nutting [3] dans un alliage Cu, 7 % Al et par Thomas [4] dans un alliage Cu, 32 % Zn, est due d'après ce dernier à l'ordre à courte distance. Cette explication

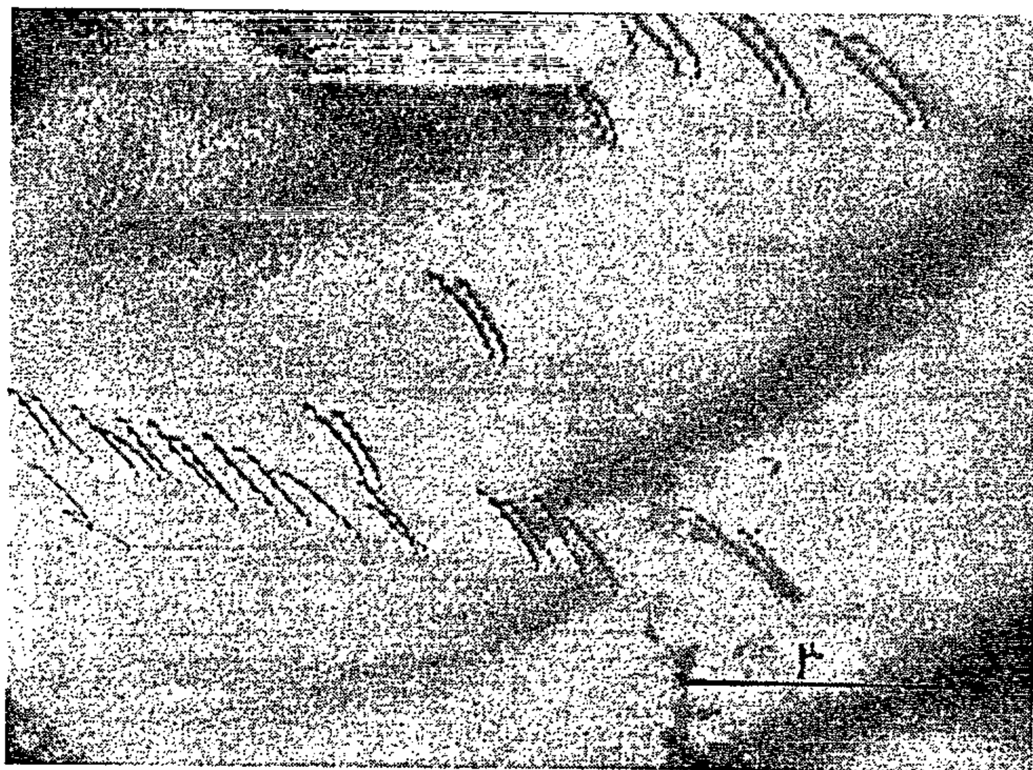


Fig. 4. — Alliage Ni_3Fe recuit à 900°C après écrouissage faible et refroidi lentement.

a été développée par Cohen et Fine [5] qui avaient prévu la formation de paires de dislocations dans le cas d'ordre à courte distance. En accord avec leurs calculs, nous ne trouvons dans un même empilement pas plus

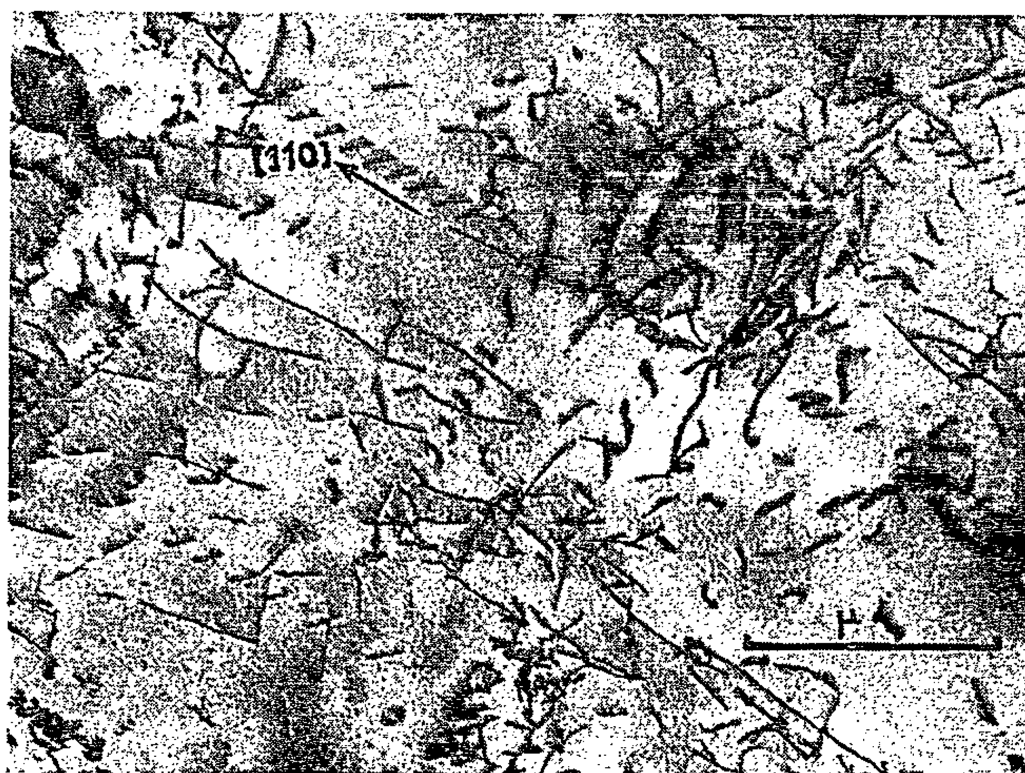


Fig. 5. — Alliage Ni_3Fe écroui de 10 % par traction et recuit 5 jours à 480°C. La normale à la feuille est [001].

de trois groupes de deux dislocations bien nettement séparés. Cette hypothèse est donc la plus probable mais elle nous amène à supposer que les paires de dislocations ont été créées dans le sens inverse de celui indiqué par la flèche de la figure 1, ce qui implique que la configuration des empilements n'a pas été créée par des tensions en cours d'observation.

Ces dislocations sont donc observées si l'alliage écroui a été recuit à température élevée, ce qui permet un déplacement des dislocations dans l'alliage désordonné. Au contraire, un recuit au-dessous de la température critique d'un alliage désordonné écroui par traction (*fig.* 5) ne conduit pas à de telles associations de dislocations : on observe un état analogue à celui de l'alliage écroui non recuit. En effet, au cours de l'établissement de l'ordre, les dislocations ont leur mouvement empêché, d'abord par l'ordre à courte distance, puis par l'ordre à grande distance qui introduit des parois d'antiphase se terminant sur les dislocations.

Ainsi dans les premiers stades de l'écrouissage d'un alliage désordonné (à grande distance) les dislocations ont tendance à se déplacer par « paires » plus écartées que dans un alliage ordonné. Le passage de la deuxième dislocation rétablirait partiellement un ordre à courte distance que le passage de la première a fortement perturbé. Après le passage de la deuxième (ou au maximum de la troisième) paire l'ordre à courte distance à travers le plan de glissement est pratiquement détruit et les dislocations glissent alors avec plus de facilité. Ces paires sont donc rares vis-à-vis des dislocations simples ce qui explique que nous ne les ayons pas observées aussitôt après écrouissage.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) F. Behot et M. Fayard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3668.
(2) M. J. Marcinkowski et L. Zwell, *Acta Métal.*, 11, 1963, p. 373.
(3) P. R. Swann et J. Nutting, *J. Inst. Met.*, 90, 1961, p. 133.
(4) G. Thomas, *J. Aust. Inst. Met.*, 8, 1963, p. 80.
(5) J. B. Cohen et M. E. Fine, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 749; *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1106.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mesure du coefficient de rétrodiffusion des électrons de 5 à 30 keV.* Note (*) de MM. **Élie Weinryb** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Détermination des conditions expérimentales pour la mesure du coefficient de rétrodiffusion des électrons, η, au moyen de microanalyseur à sonde électronique de Castaing. Mesure de η pour des énergies primaires V_0 des électrons comprises entre 4,5 et 30 keV en fonction du numéro atomique Z de la cible. Ce coefficient est fonction croissante de Z et décroissante de V_0.

Dans une Note précédente [1], nous avions montré que le microanalyseur à sonde électronique de Castaing permet de mesurer les rendements de rétrodiffusion et d'émission secondaire d'une cible bombardée par un faisceau d'électrons monocinétiques. Nos mesures ne sont pas faites avec un collecteur qui capterait les électrons émis, mais au moyen d'un signal complémentaire que nous appellerons brièvement le « courant échantillon » I_e et qui est mesuré en reliant l'échantillon à la terre par l'intermédiaire d'un galvanomètre. On peut alors évaluer un rendement expérimental $\delta_{exp} = (I_s - I_e)/I_s$, où I_s désigne l'intensité du faisceau incident. Nous avions établi la relation entre ce rendement mesuré δ_{exp} et les coefficients de rétrodiffusion η et d'émission secondaire Δ, et nous avions défini les conditions de mesures de ceux-ci : en polarisant l'échantillon négativement, on mesure la somme $\eta + \Delta$; par contre, pour mesurer seulement η, il faut disposer au-dessus de la cible une grille polarisée négativement.

La figure 1 rappelle les conditions expérimentales : lorsque la tension de polarisation de la grille est suffisamment élevée, l'émission secondaire de la cible est supprimée. Il en est de même de l'émission secondaire de l'écran (constitué par toutes les parties métalliques situées au-dessus de l'échantillon). Mais il faut tenir compte en outre de deux autres facteurs :

1° L'émission secondaire de la grille : la grille capte une partie des électrons rétrodiffusés, d'où une émission d'électrons secondaires, qui dépend de la nature de cette grille. Ceux-ci sont, par suite du champ dû à la tension de polarisation, captés par l'échantillon, de sorte qu'on mesure en fait le coefficient η par défaut. En effet on peut écrire

$$I_e = I_s - I_\eta + I_\Delta^g.$$

en désignant par I_η l'intensité du courant rétrodiffusé et par I_Δ^g le courant d'émission de grille (*fig.* 1). Notant que $I_\eta = \eta I_s$ et que I_Δ^g est proportionnel à I_η, on aura

$$I_e = I_s[1 - \eta(1 - k)],$$

d'où

$$\delta_{exp} = \eta(1 - k).$$

2° L'existence d'une « re-rétrodiffusion ». Sous le flux d'électrons rétrodiffusés, la grille et l'écran réémettent des électrons par rétrodiffusion. Une fraction de ceux-ci est captée par la cible, d'où une cause supplémentaire d'augmentation de I_e et donc de réduction de δ_{exp}.

Nous avons entrepris de nouvelles mesures pour tenir compte de ces deux effets. Nous avons observé que l'effet de « re-rétrodiffusion » est

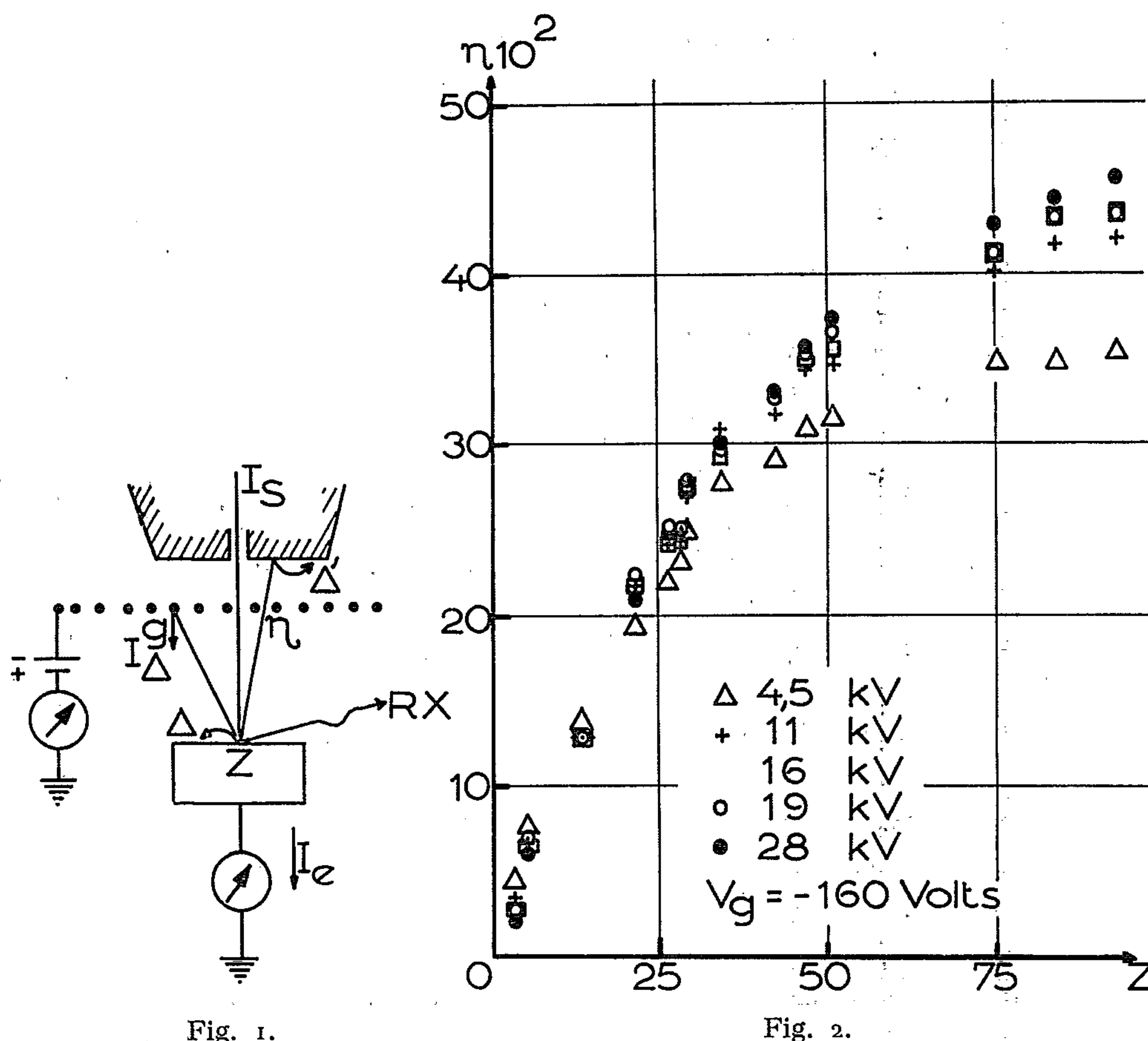


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Mesure de η.

Fig. 2. — Variation de η en fonction de Z sans correction.

toujours négligeable : en faisant varier la dimension de la cible de 0,1 à 25 mm (le diamètre habituel des cibles est de 1,5 mm) et en prenant soin que le courant mesuré I_e soit bien représentatif de la cible seule à l'exclusion de son support, on ne constate aucune variation de la mesure du rendement δ_{exp} avec le diamètre de l'échantillon.

Reste donc le premier effet, c'est-à-dire l'émission d'électrons secondaires par la grille. Nous avons tout d'abord cherché à réduire au maximum cette émission. Pour cela nous avons utilisé une grille dont la transparence atteint 80 % [grille de nickel au pas de 0,4 mm; la grille utilisée dans les travaux précédents (¹) n'avait que 50 % de transparence]; en outre, cette

grille a été revêtue sur ses deux faces d'un dépôt de graphite de 2 000 Å par volatilisation sous vide. De la sorte on réduit l'émission secondaire de la grille en diminuant d'une part la fraction d'électrons rétrodiffusés qu'elle peut capter, et d'autre part son propre coefficient d'émission secondaire.

Nous avons ainsi mesuré le rendement δ_{exp} en fonction de trois paramètres : la tension de polarisation de la grille, l'énergie des électrons

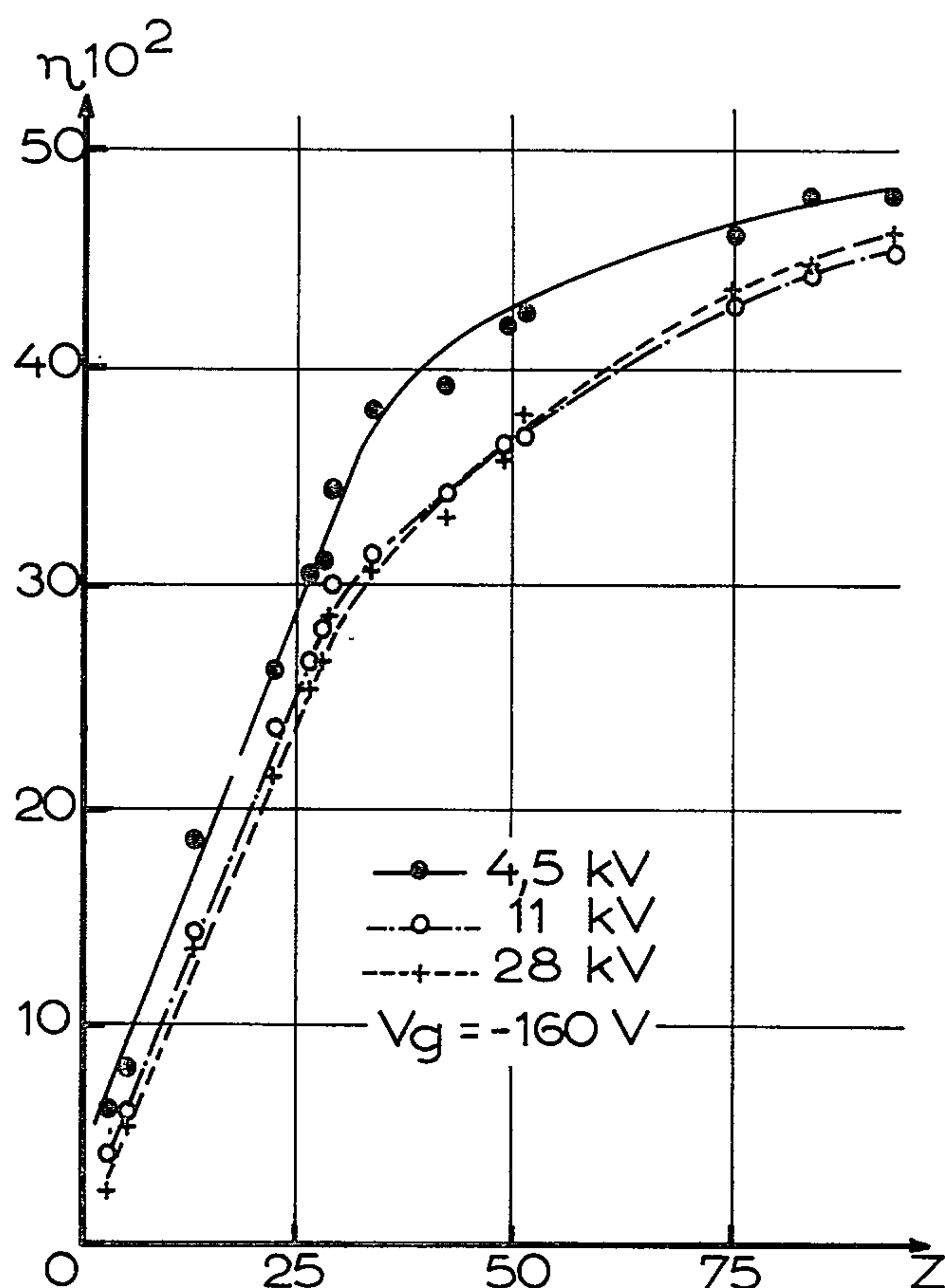


Fig. 3. — Variation de η en fonction de Z après correction de grille.

incidents et le numéro atomique de la cible. Nous avons en outre mesuré le courant grille en fonction des mêmes paramètres, ce qui nous a permis, pour une valeur choisie de la polarisation, de calculer une correction d'émission de grille ([2]).

La figure 2 montre la variation de δ_{exp} en fonction du numéro atomique Z de la cible pour différentes énergies primaires (de 4,5 à 28 keV) et pour une tension de polarisation de la grille de — 160 V.

En comparant les valeurs de δ_{exp} à haute et basse énergie, on observe une inversion : les premières (30 keV) sont plus faibles que les secondes (5 keV) pour les faibles numéros atomiques; et c'est l'inverse pour les forts numéros atomiques. Mais il ne faut pas oublier que toutes ces valeurs donnent une

évaluation du coefficient de rétrodiffusion η *par défaut* du fait de l'émission de grille, et que la correction à apporter sera d'autant plus importante que l'énergie primaire est plus faible,

La figure 3 montre les valeurs vraies de η, obtenues à partir des précédentes grâce à notre calcul de correction. Les résultats, regroupés également dans le tableau ci-contre, appellent deux remarques :

Coefficient de Rétrodiffusion $\eta . 10^2$.

		Énergie primaire.					
		4,5 keV.		11 keV.		28 keV.	
Z.	Élément.	Non corrigé.	Corrigé.	Non corrigé.	Corrigé.	Non corrigé.	Corrigé.
4	Be	4,6	6,4	3,5	4,05	2	2,3
6	C	6	8,3	5,1	5,9	5	5,5
13	Al	13,5	18,6	12,7	14,3	12,8	13,5
22	Ti	19,2	26,2	21,5	23,6	21	21,8
26	Fe	22,5	30,7	24,5	26,6	24,6	25,3
27	Co	23,2	31,6	25,8	28	25,8	26,5
28	Ni	25,5	34,7	27,5	30	27,8	28,5
33	As	28	38	29,3	31,7	30,2	30,8
41	Nb	29	39,3	32,2	34,7	32,8	33,3
47	Ag	31	42	34	36,5	35,6	36,1
50	Sn	31,5	42,5	34,9	37	37,5	38
74	W	35,2	47,3	40,7	43,3	43	43,4
83	Bi	35,8	48	42,2	44,8	44,5	44,8
92	U	35,9	48,2	42,7	45,5	45,8	46,3

— pour toutes les énergies de 5 à 35 keV, la courbe de variation de η avec Z présente deux parties distinctes : on observe tout d'abord une croissance linéaire de η jusqu'à $Z \simeq 30$, puis une croissance d'allure parabolique aux numéros atomiques plus élevés sans que η dépasse jamais 1/2 ([3]);

— pour toutes les valeurs de Z, η varie avec l'énergie primaire. Cette variation, faible aux énergies élevées, devient très nette au-dessous de 10 keV; à 4,5 keV on observe pour tous les éléments, des valeurs plus élevées de η. Cette croissance de η aux basses énergies est en accord avec les prédictions théoriques, que celles-ci soient fondées sur la diffusion multiple ou la diffusion élastique en retour [([3]), ([4])].

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) J. Philibert et E. Weinryb, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2757.

(2) E. Weinryb et J. Philibert (sous presse).

(3) D. Archard, *J. Appl. Phys*, 32, 1961, p. 1505.

(4) T. E. Everhart, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1483.

(*I. R. S. I. D., Département Physique, Saint-Germain-en-Laye.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Pics de frottement interne dus aux défauts ponctuels dans le fer de fusion de zône irradié aux neutrons à 78°K.* Note (*) de MM. **Daniel Dautreppe**, **Vital Hivert**, **Pierre Moser** et **Antoine Salvi**, transmise par M. Louis Néel.

Quatre pics de frottement interne sont mis en évidence après irradiation à 78°K d'échantillons de fer très pur. On étudie leur recuit et propose un modèle pour la nature des défauts responsable de ces pics.

Nous avons utilisé un pendule de torsion du type inversé entretenu par un servomécanisme permettant un enregistrement en continu du frottement interne pendant une montée linéaire de température [1]. Les échantillons sous forme de fils de 80 mm de longueur et 0,4, 0,6 ou 0,8 mm de diamètre, ont été irradiés dans la boucle à azote liquide du C. E. N. de Grenoble et montés sans réchauffement dans le pendule.

Après une irradiation de $2{,}4.10^{18}$ n. v. t. (E > 1 MeV) on enregistre au cours de la montée linéaire à 180 deg/h les pics indiqués sur la reproduction de l'enregistrement (*fig.* 1). Les pertes dues au mouvement des parois de Bloch ont été supprimées par l'application d'un champ longitudinal de 100 Oe. Le pendule oscillait avec une période de 2,3 s (fil de 0,6mm de diamètre).

Dans le tableau ci-dessous, nous avons indiqué pour chaque pic la température du maximum T_m, l'énergie d'activation de réorientation W_m et la largeur du spectre des constantes de temps de réorientation $K = \sqrt{\theta_{max}/\theta_{min}}$, dans l'hypothèse d'une répartition logarithmique. Pour toutes ces mesures, nous avons bien entendu soustrait pour chaque pic la contribution des autres pics.

	Pics.			
	I_a.	I_b.	II.	III.
T_m (°K)	110 ± 3	124 ± 2	146 ± 1	233 ± 2
W_m (eV)	0,2 ± 0,04	0,26 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,6 ± 0,1
K................	5	1 à 2	3 à 4	11 à 13

Pour les pics I_b et II, W_m est déterminée par la variation de T_m en fonction de la période d'oscillation du pendule. Pour les pics I_a et III, W_m est déduite de T_m pour une période de 2,3 s, en admettant le même facteur de fréquence que pour les autres pics.

La figure 2 représente les résultats de recuits isochrones (1 h, 10°) pour les différents pics après une irradiation de $1{,}2.10^{18}$ n. v. t. (E>1MeV). Pour I_a et III les mesures sont peu précises étant donné la hauteur de ces pics. Pour I_a la courbe est déduite en tenant compte de la première montée linéaire et d'une isotherme à T_m laquelle suit assez bien une cinétique du deuxième ordre. Le trait discontinu (*fig.* 2) représente l'extra-

polation de l'état initial à l'aide de nos données. L'énergie d'activation de guérison de I_b est de 0,27 eV $\pm$ 0,03, c'est-à-dire pratiquement la même que l'énergie de réorientation. Les pics I_a et I_b qui s'annihilent au stade I de recuit de la résistivité [2] correspondent à la bande BT_1 de traînage magnétique [3] et au pic I d'énergie libérée [4].

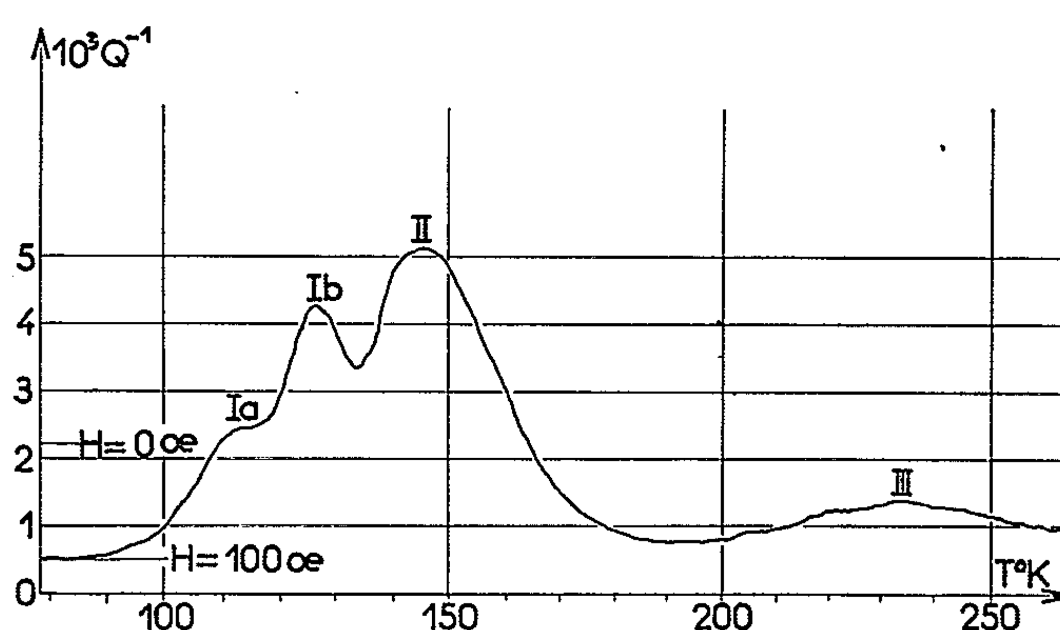


Fig. 1. — Pics de frottement interne observés sur le fer pur irradié aux neutrons à 78°K.

L'ordre de la cinétique, W_m et le nombre de sauts moyen pour annihilation du défaut à mi-recuit, sont pratiquement les mêmes dans toutes ces expériences.

Le pic II disparaît au stade II du recuit de la résistivité et semble pouvoir être rattaché à la bande BT_2 de traînage magnétique.

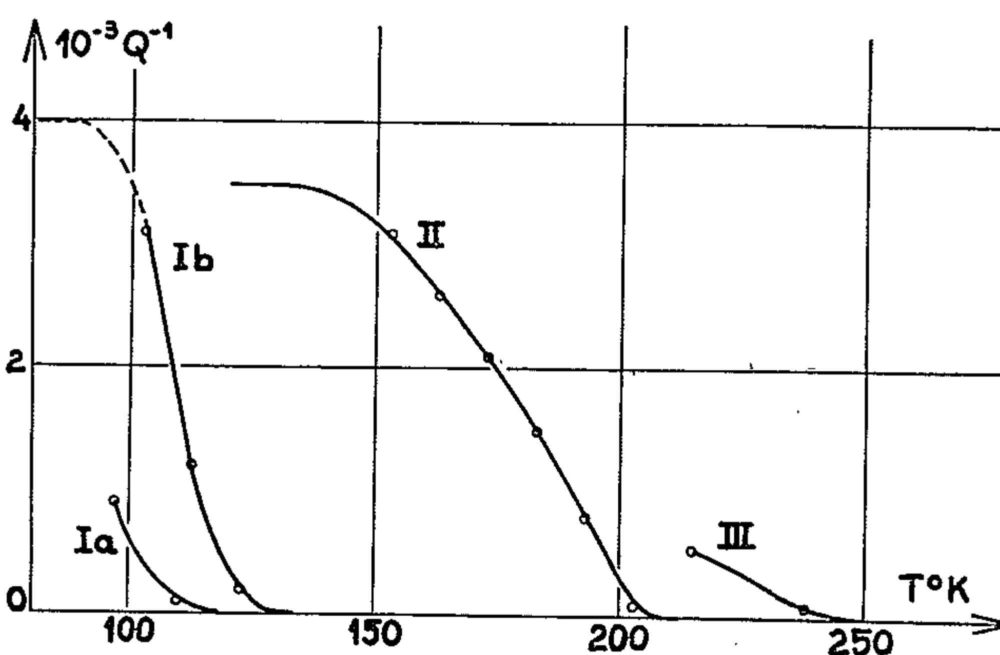


Fig. 2. — Recuits isochrones (1 h, 10°).

Le pic III dont la hauteur est relativement faible et le spectre assez étalé semble correspondre à une partie des défauts de la bande BT_3 de traînage magnétique [3]. La nature de ces défauts est certainement complexe d'après le comportement de cette bande de traînage magnétique.

Nous avons également étudié l'effet de la doses sur la hauteur de pics (*fig.* 3). Les amplitudes indiquées sont celles observées au cours d'une montée linéaire de température à 180 deg/h, après déduction de l'effet

d'empiétement et du fond continu. On constate comme dans les études par résistivité et par traînage magnétique une tendance à la saturation pour les mêmes valeurs de flux intégré. Il semble donc qu'il existe une très grande analogie entre ces pics et les bandes de traînage.

Le modèle que nous avons déjà proposé ([3]) appuyé d'un certain nombre d'arguments, semble être confirmé par cette étude. Le pic I_b serait produit par des interstitiels libres se recombinant par annihilation sans corrélation avec les lacunes. Le pic II serait dû aux diinterstitiels.

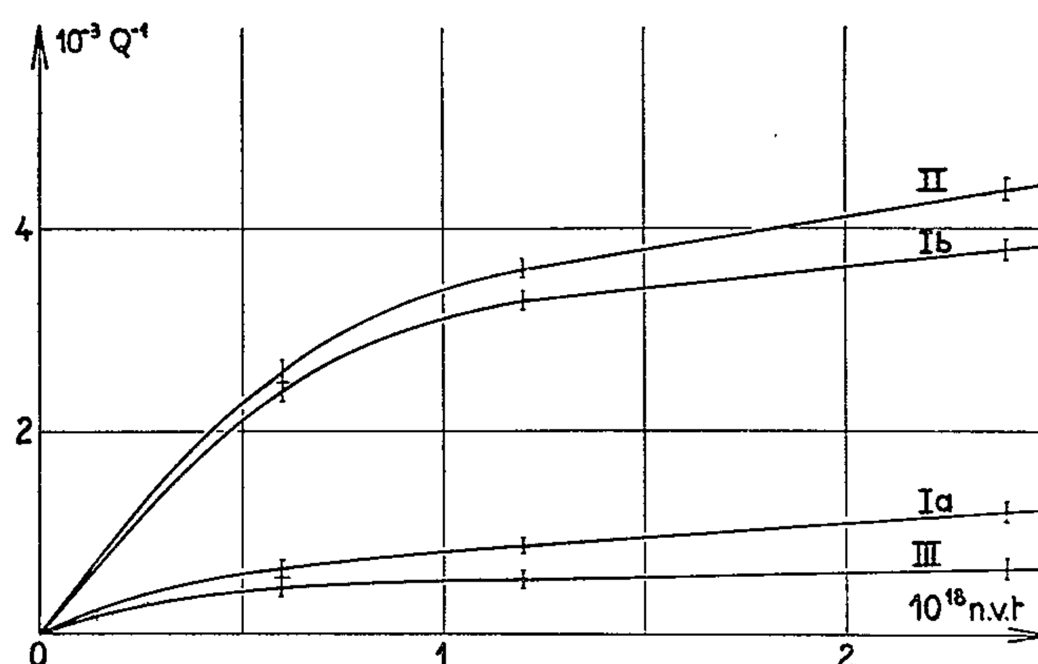


Fig. 3. — Hauteur des pics en fonction de la dose.

En ce qui concerne le pic I_a pour lequel nous avons une bande de traînage associée, nous ne pouvons préciser actuellement son origine. Il n'est pas impossible qu'il soit dû à des interstitiels piégés par des impuretés ou bien à des interstitiels situés dans des zones perturbées (voisinage de zone appauvrie ou de dislocations).

Les études actuellement en cours, sur l'effet de différentes impuretés chimiques en concentration variable, doivent nous permettre de préciser les analogies entre les résultats obtenus par les différentes propriétés physiques et par là même la nature des défauts.

(*) Séance du 6 avril 1964.

([1]) A. SALVI, D. DAUTREPPE et E. FRIESS, Brevet n° PV-936.466 du 29 mai 1963; *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4039.

([2]) Mme C. MINIER-CASSAYRE et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2368.

([3]) P. MOSER et D. DAUTREPPE, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516-521.

([4]) E. BONJOUR et P. MOSER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1256.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation chromique de l'alcool polyvinylique.* Note de MM. **Yves Trudelle** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'alcool polyvinylique dissous dans des solutions aqueuses acides d'anhydride chromique subit une dégradation dont l'évolution est différente suivant la nature de l'acide. Il semble que la rupture des chaînes se produise, suivant le cas, soit au niveau des fonctions carbonyle qui se forment dans la première phase de l'oxydation, soit sur les doubles liaisons éthyléniques qui apparaissent à la suite d'une déshydratation intramoléculaire.

1. *Introduction.* — Nous avons récemment [1] attiré l'attention sur la complexité de la transformation subie par l'alcool polyvinylique dissous dans une solution aqueuse sulfurique de bichromate de potassium. Cette évolution qui fait intervenir simultanément des processus d'oxydation, de déshydratation intramoléculaire et de dégradation est conditionnée par de multiples facteurs expérimentaux. Il nous a semblé que la nature de l'acide associé à l'oxydant pouvait influencer la réaction, soit en perturbant les potentiels normaux apparents d'oxydoréduction des systèmes [2] mis en jeu, soit en favorisant plus ou moins le processus de déshydratation intramoléculaire. Ces considérations nous ont conduits à effectuer des expériences parallèles en utilisant comme réactif oxydant des solutions d'anhydride chromique dans les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, perchlorique et acétique.

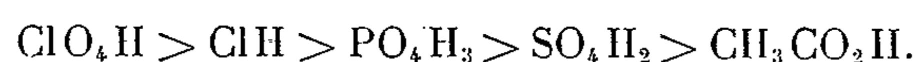
2. *Résultats expérimentaux.* — Les essais sont effectués dans des conditions voisines de celles qui sont décrites dans une Note précédente [1]. A une solution aqueuse d'alcool polyvinylique contenant 8,86 g de polymère pour 100 ml on ajoute le réactif oxydant préparé en dissolvant l'anhydride chromique dans l'acide expérimenté. Les quantités mélangées fixent initialement à une valeur r le nombre d'équivalents oxygène disponibles pour un motif —CH_2—CHOH— (44 g de polymère). A température ordinaire et sous azote le contact entre les réactifs est maintenu pendant quelques heures jusqu'à disparition du chrome VI (contrôlée par l'essai à la diphénylcarbazide).

Essai.	Nature de l'acide.	r.
4 *a*	Sulfurique	0,373
4 *b*	»	0,994
4 *c*	»	1,491
4 *d*	»	1,988
5 *a*	Chlorhydrique	0,373
5 *b*	»	1,988
6	Phosphorique	0,373
7	Perchlorique	0,373
8 *a*	Acétique	0,373
8 *b*	»	1,988

On obtient, en fin de réaction, une solution qui sera désignée par S dans ce qui va suivre.

2.1. En neutralisant S par la soude, à température ordinaire, on provoque, lorsque le pH atteint la valeur 3, la précipitation de polymère modifié dans tous les cas expérimentés à l'exception de celui où l'oxydation a été effectuée en milieu acétique. Au-delà de pH 5 le phénomène s'accompagne de l'insolubilisation du chrome III sous forme d'hydroxyde ou de phosphate.

2.2. Une étude viscosimétrique des solutions S montre que, pour des valeurs égales de *r*, l'abaissement de la viscosité spécifique est plus important en milieu perchlorique qu'en milieu acétique. Entre ces deux extrêmes, les autres acides se rangent suivant l'ordre



$$ClO_4H > ClH > PO_4H_3 > SO_4H_2 > CH_3CO_2H.$$

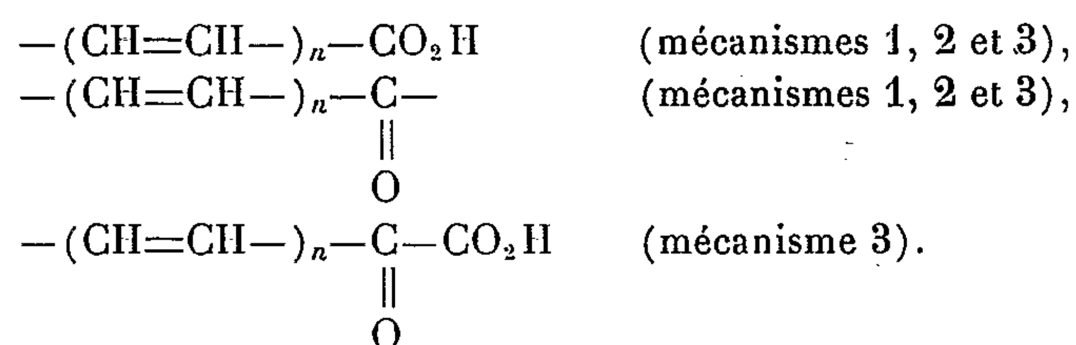
2.3. Les spectres d'absorption des solutions S dans l'ultraviolet ont des profils qui rappellent approximativement celui qui a été antérieurement décrit [1]. Les constantes d'extinction mesurées aux maximums sont assez nettement distinctes dans les différents essais

Essai.	$(\lambda_{max})_1$ (mμ).	ε_1 (*c* en g.l^{-1}).	$(\lambda_{max})_2$ (mμ).	ε_2 (*c* en g.l^{-1}).
4 *a*	335	3,9	267	10,9
4 *b*	335	9,7	262	14,0
4 *c*	335	9,6	262	12,0
4 *d*	335	7,3	260	9,0
5 *a*	330	3,0	268	12,9
5 *b*	338	14,0	260	13,5
6	330	2,1	268	5,2
7	335	6,5	265	12,8
8 *a*	335	2,5	255	6,4
8 *b*	340	2,0	255	4,4

On constatera en particulier que, pour un même acide, l'insaturation conjuguée n'augmente pas régulièrement quand on opère avec des milieux de concentration croissante en oxydant (essais 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d* et 8 *a*, 8 *b*).

3. *Interprétation.* — L'amplitude de la dégradation mesurée par la diminution de la viscosité spécifique étant inégale dans les essais 4 *a*, 5 *a*, 6, 7 et 8 *a* où le rapport initial *r* est le même, il est probable qu'en dehors du processus rapide de coupure des liens α-glycol (processus 1) qui a lieu dans tous les cas au début de la réaction, il intervient ultérieurement plusieurs mécanismes de rupture de chaîne qui consomment des quantités différentes d'oxydant. Ces derniers peuvent être, soit une rupture en α d'une liaison carbonylique (processus 2 mettant en jeu 8 électrons au total), soit une scission d'une double liaison éthylénique formée par déshydratation (processus 3 mettant en jeu 10 électrons).

Le processus 1 intervient en premier lorsque le polymère traité contient des séquences α-glycol et il les élimine rapidement. Ensuite la dégradation progresse par une réaction complexe qui fait jouer, suivant la nature du milieu, un rôle plus ou moins important aux mécanismes 2 et 3. Une prépondérance de 2 provoque une plus grande diminution de la masse moléculaire puisqu'il correspond à l'acte dégradatif qui consomme le moins d'oxydant. C'est le cas des expériences effectuées en milieu perchlorique ou chlorhydrique. Le processus 3 conduit au contraire à une dégradation moins importante, mais l'insaturation se trouve abaissée comme on a pu l'observer en employant des mélanges oxydants acétiques, phosphoriques ou sulfuriques. En outre, l'insaturation n'augmente pas obligatoirement avec la quantité d'anhydride chromique introduite comme le montrent les résultats spectrophotométriques relatifs aux essais 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*, 4 *d*, d'une part et 8 *a*, 8 *b*, d'autre part. On conçoit également que les positions des maximums d'absorption ne soient pas rigoureusement déterminés puisqu'ils sont attribués à des séquences très variables.



$-(CH{=}CH-)_n-CO_2H$ (mécanismes 1, 2 et 3),

$-(CH{=}CH-)_n-C(=O)-$ (mécanismes 1, 2 et 3),

$-(CH{=}CH-)_n-C(=O)-CO_2H$ (mécanisme 3).

Il faut également tenir compte de l'existence des mêmes enchaînements terminés par des fonctions aldéhydiques et résultant d'une oxydation incomplète.

4. *Conclusion*. — La dégradation de l'alcool polyvinylique dissous dans des solutions acides d'anhydride chromique évolue différemment suivant la nature de l'acide employé. D'une façon générale, elle procède successivement par une oxydation des fonctions alcool secondaire en groupes carbonyliques, puis par une déshydratation intramoléculaire qui introduit dans la structure des doubles liaisons éthyléniques et se termine par des ruptures de chaîne. Il semble que les différences présentées par les expériences effectuées en présence de divers acides soient liées au fait que l'acte dégradatif puisse intéresser, soit les liaisons situées en position α par rapport aux fonctions carbonyle, soit les doubles liaisons éthyléniques formées au cours de la déshydratation préalable.

(1) Y. Trudelle et J. Néel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4267.

(2) Les potentiels normaux apparents du système Cr^{6+}/Cr^{3+} en milieu acide normal sont respectivement égaux à 1,19, 1,09 et 1,07 V pour les acides perchlorique, chlorhydrique, et sulfurique.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique et Chimie*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique, Faculté des Sciences,
Université de Nancy*, 1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle*.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches théoriques sur la structure électronique de l'ion formiate par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée.* Note (*) de MM. **Maurice Cocordano** et **Maurice Bonnet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La structure électronique de l'ion formiate est étudiée par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques [1] améliorée. Le problème a été réduit à celui des seuls électrons π dans le champ créé par les noyaux et les électrons σ. Pour orbitales atomiques π nous avons utilisé les fonctions hydrogénoïdes $2p$ de Slater. Pour obtenir la cohérence entre les charges effectives Z entrant dans l'expression de ces orbitales et les charges électroniques π obtenues en fin de calcul, nous avons procédé par essais successifs, ce qui nous a conduits aux valeurs suivantes :

$$Z_c = 3{,}226, \qquad Z_0 = 4{,}387.$$

La géométrie adoptée est celle déterminée par Zachariasen [4] pour le formiate de sodium :

$$d_{c-0} = 1{,}27\ \text{Å}, \qquad \widehat{O_1CO_2} = 124^\circ.$$

Le calcul conduit aux fonctions d'onde moléculaires et aux énergies associées suivantes :

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= 0{,}731085\,\chi_c + 0{,}482449\,(\chi_{01} + \chi_{02}), & e_1 &= -9{,}468\ \text{eV};\\
\varphi_2 &= 0{,}707107\,(\chi_{01} - \chi_{02}), & e_2 &= -4{,}754\ \text{eV};\\
\varphi_3 &= -0{,}682287\,\chi_c + 0{,}516955\,(\chi_{01} + \chi_{02}), & e_3 &= +7{,}453\ \text{eV}.
\end{aligned}$$

Les χ_i désignent les orbitales atomiques orthogonalisées [2]. Les charges π calculées sont respectivement :

$$q_c = 1{,}060, \qquad q_{01} = q_{02} = 1{,}470$$

correspondant aux charges effectives :

$$Z_c = 3{,}229, \qquad Z_0 = 4{,}386.$$

En appliquant la formule proposée par Julg [2], l'indice de liaison $l_{c0} = 0{,}705$ conduit à la distance $d_{c0} = 1{,}28$ Å qui n'est pas différente de celle évaluée par Zachariasen.

La première transition $N \rightarrow V$ est à 7,36 eV (168 mμ).

Notre résultat est en excellent accord avec les conclusions de Simpson [3] qui attribue à tous les groupements carboxyliques une première transition $N \rightarrow V$ intense à 173 mμ.

Le calcul de la transition $N \rightarrow A$ n'a pas été fait car il nécessitait l'introduction de tous les électrons.

L'identification des paramètres de la théorie des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques classique avec les éléments de la matrice énergie L, conduit au jeu de paramètres suivant :

$$\alpha_0 = \alpha - 0,59\,\beta,$$
$$\alpha_c = \alpha - 0,74\,\beta,$$
$$\beta_{0c} = 0,90\,\beta$$

en se rapportant aux α et β relatifs à l'éthylène et en négligeant les termes correspondant à des atomes non adjacents.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(2) A. Julg, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(3) W. T. Simpson, *Theories of Electrons in Molecules*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1962, p. 166.
(4) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1011.

(*Laboratoires de Chimie théorique et de Physiologie végétale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *L'effet catalytique de l'eau adsorbée sur les zéolithes synthétiques.* Note (*) de MM. **Balamalhia Gourisetti, Jean Cosyns** et **Pierre Leprince**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la déshydratation de l'alcool butylique tertiaire, on constate que les zéolithes synthétiques partiellement échangées au calcium sont catalytiquement inactives lorsqu'elles sont soigneusement déshydratées. On observe une activité maximale lorsque le nombre de molécules d'eau adsorbées est égal au nombre d'atomes de calcium de la zéolithe catalytique.

L'importance de la présence d'eau dans les catalyseurs de déshydratation des alcools a été depuis longtemps signalée [(1), (2), (3)]. Cependant, l'interprétation de ce phénomène était rendue très ardue du fait des diverses modifications produites par l'élimination progressive de l'eau adsorbée : diminution de la surface active, apparition de défauts de structure, etc. L'effet est d'autant moins net que le catalyseur conserve une certaine activité même en l'absence d'eau (3). Un phénomène analogue et particulièrement significatif a été observé dans la déshydratation de l'alcool butylique tertiaire, catalysée par des zéolithes synthétiques.

Ces substances sont des alumino-silicates métalliques se caractérisant par une structure cristalline cubique constituée d'un ensemble de tétraèdres SiO_4 et AlO_4; à chaque tétraèdre de l'aluminium peut être associé un cation monovalent tel que le sodium. Sous cette forme, la zéolithe manifeste une activité catalytique négligeable, mais elle voit celle-ci se

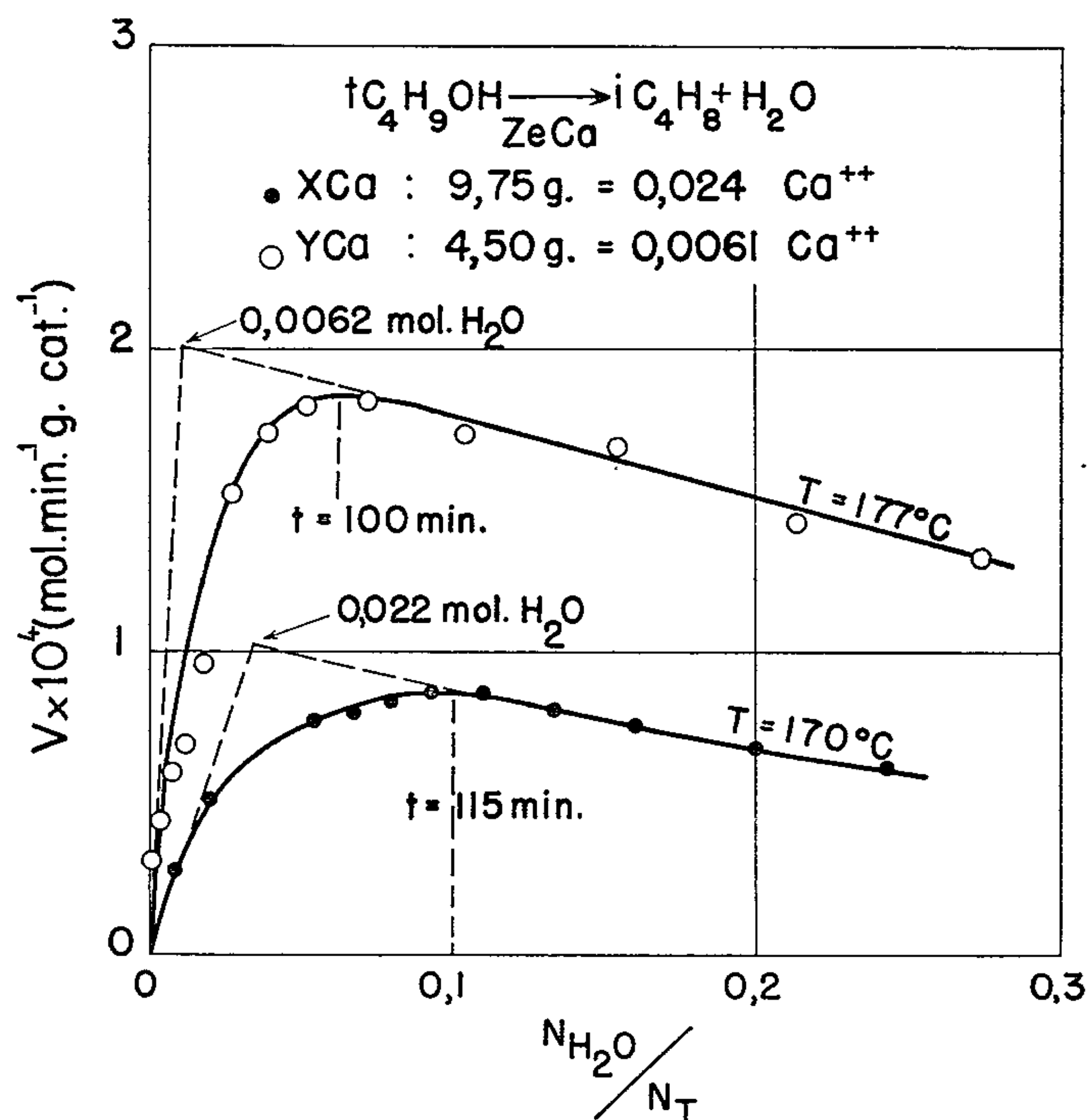


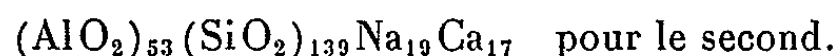
Fig. 1.

manifester lorsqu'on échange le sodium par un cation polyvalent, le calcium par exemple ([4]). Les catalyseurs que nous avons utilisés (XCa et YCa) ont une maille élémentaire qui peut être représentée par



$(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}Na_{22}Ca_{32}$ pour le premier

et



$(AlO_2)_{53}(SiO_2)_{139}Na_{19}Ca_{17}$ pour le second.

Le déroulement de la réaction est suivi dans un appareil qui permet le recyclage de l'alcool non transformé et de l'eau produite, tandis que l'isobutène dégagé est recueilli dans une cloche à eau; on mesure ainsi

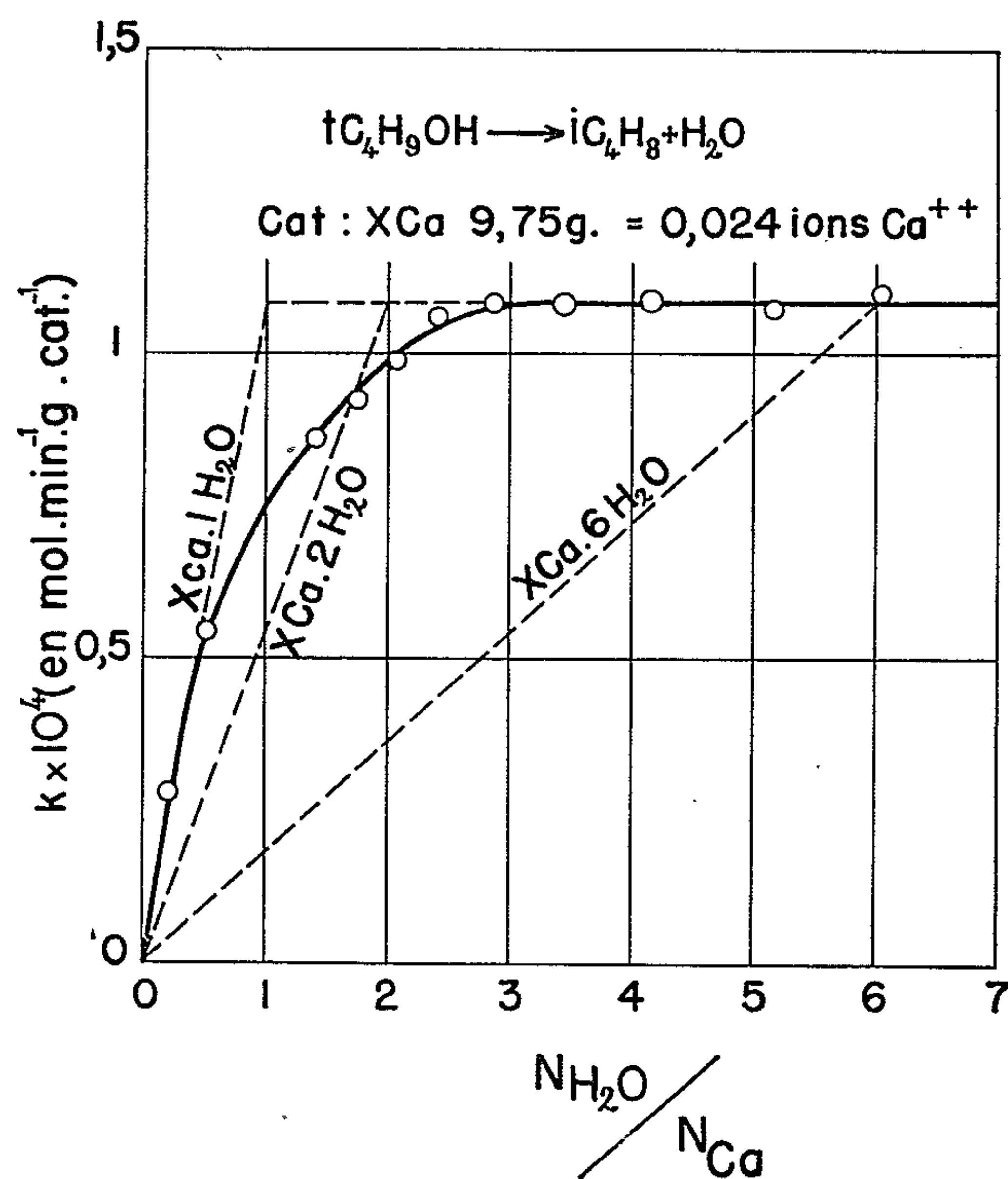


Fig. 2.

directement la vitesse de la réaction. Le débit, au moins 60 fois plus grand que la vitesse de réaction, est tel que la différence des concentrations, à l'entrée et à la sortie du lit catalytique, peut être considérée comme négligeable.

La figure 1 présente la variation de la vitesse en fonction de l'avancement de la réaction (N_{H_2O}/N_T, rapport du nombre de molécules d'eau produites au nombre total de molécules) pour les deux zéolithes précitées. Celles-ci avaient été soigneusement déshydratées par chauffage prolongé (20 h) à 200°C dans un courant d'azote sec. On remarque que la vitesse, d'abord nulle, passe par un maximum puis décroît à mesure que le réactif s'épuise. La période d'accélération, caractérisée par le temps que met la réaction

à atteindre la vitesse maximale, est suffisamment longue (environ 100 mn) pour qu'elle ne puisse être due à la mise en régime de l'appareil.

Il nous paraît naturel de relier l'effet observé à la quantité d'eau produite et adsorbée sur le catalyseur; on observe en effet une diminution de la longueur de la période d'accélération lorsque, avant réaction, on traite le catalyseur par un courant d'azote humide. Ce phénomène est représenté plus quantitativement dans la courbe de la figure 2 où l'on a porté la constante de vitesse, correspondant à un ordre formel égal à 2, en fonction du rapport du nombre de molécules d'eau produites au nombre d'atomes de calcium du catalyseur (N_{H_2O}/N_{Ca}). On observe que la constante de vitesse croît d'abord proportionnellement au rapport N_{H_2O}/N_{Ca}, puis plus lentement avant d'atteindre une valeur constante. Tout se passe donc comme si la vitesse était proportionnelle au nombre de molécules d'eau adsorbées et atteignait un maximum lorsque chaque ion calcium est lié à 1 mol d'eau. L'écart que présente la courbe expérimentale par rapport à la droite d'adsorption complète (XCa, 1 H_2O) indique que ce phénomène résulte d'un équilibre.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) P. Sabatier, *La catalyse en Chimie organique*, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris-Liège, 1920.

(2) R. C. Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 849.

(3) L. A. Munro et W. R. Horn, *Can. J. Research.*, 12, 1935, p. 707.

(4) P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman et E. B. Mower, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 307.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la stœchiométrie de* UO_{2+x} *et la détermination de l'équilibre* $U_4O_8 \rightleftharpoons U_4O_9$. Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La non-stœchiométrie de UO_{2+x} est déterminée en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à partir de mesures de résistances électriques de pellicules d'oxydes. Dans de grandes limites de composition, UO_{2+x} est une solution solide idéale de U_4O_8 et U_4O_9 et les courbes isothermes $P_{O_2} = f(x)$ sont de la forme $x^2/(1-4x)^2$.

Dans une Note précédente (1) nous avons établi qu'à température constante la conductivité électrique de l'oxyde UO_{2+x} était reliée à celle de l'oxyde stœchiométrique $UO_{2,0}$ par la relation

$$C_{UO_{2+x}} - C_{UO_{2,0}} = Kx \qquad (K = Cte).$$

Inversement, cette relation permet de déterminer directement les variations isothermes de x en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à partir de mesures de résistances électriques de fines plaquettes polycristallines d'oxyde UO_{2+x}. Les mesures ont été effectuées sur la même pellicule d'oxyde déposée sur un support de glucine et frittée à 1200°C. Pour cette pellicule d'oxyde de dimensions géométriques et d'état de frittage constants, les valeurs de la constante K de la relation

$$\frac{1}{R_{UO_{2+x}}} - \frac{1}{R_{UO_{2,0}}} = Kx,$$

en fonction de la température sont

$$K_{1200^\circ C} = 0,096, \qquad K_{1100^\circ C} = 0,078, \qquad K_{1000^\circ C} = 0,062, \qquad K_{900^\circ C} = 0,047.$$

La constante K qui a les dimensions d'une conductivité électrique varie dans l'intervalle 900-1200°C comme $\exp^{(-[\varepsilon/RT])}$ avec une énergie d'activation de conduction de 8 330 cal.

La connaissance de la valeur de K et de $R_{UO_{2,0}}$ (résistance de la pellicule d'oxyde en équilibre avec de l'hydrogène sec) permet de calculer x en fonction de la pression d'oxygène. Les courbes $f(x, P_{O_2}) = 0$ obtenues sont représentées sur la figure 1.

Cette méthode de détermination est très fidèle, rapide et précise. Il faut en effet remarquer que la correspondance entre x et P_{O_2} est ramenée à une mesure de deux résistances électriques : x est calculé à partir de $R_{UO_{2+x}}$, P_{O_2} est mesuré directement dans le four laboratoire à partir des variations de résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt à 1000°C en utilisant la méthode de dosage d'oxygène mise au point par nous-mêmes (P_{O_2} supérieur à 10^{-12} atm) (2).



La régularité des courbes isothermes $f(x, P_{O_2}) = 0$ nous a conduits à chercher leur équation théorique en supposant que la phase UO_{2+x} constitue une solution solide idéale entre les compositions limites U_4O_8 et U_4O_9.

Si l'oxyde UO_{2+x} résulte de l'équilibre (1)

$$U_4O_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons U_4O_9, \tag{1}$$

la constante d'équilibre K_1 est égale à

$$K_1 = \frac{1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{2} \frac{a_{U_4O_9}}{a_{U_4O_8}},$$

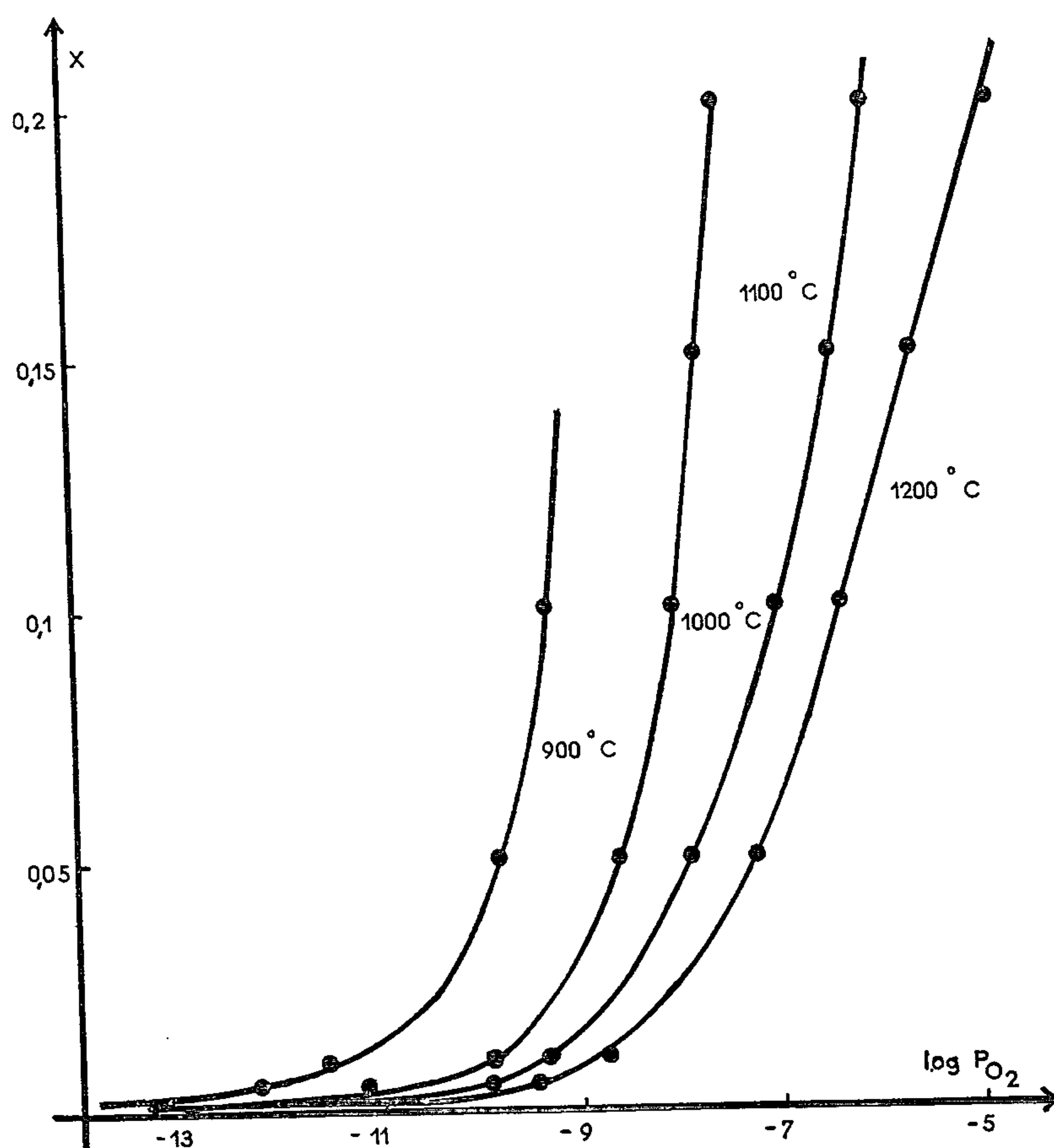


Fig. 1. — Variations isothermes de l'excès d'oxygène x en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.

puisque U_4O_8 et U_4O_9 appartiennent à la même phase solide.

Si UO_{2+x} constitue une solution solide idéale

$$a_{U_4O_8} = N_{U_4O_8} = 1 - 4x,$$
$$a_{U_4O_9} = 1 - N_{U_4O_8} = 4x,$$

d'où

$$K_1(T) = P_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \frac{4x}{1 - 4x}.$$

A température constante, $K_1(T)$ est une constante et la variation de P_{O_2} en fonction de x qui est égale à

$$P_{O_2} = K_1^{-2} \frac{16x^2}{(1-4x)^2},$$

doit être de la forme $x^2/(1-4x)^2$.

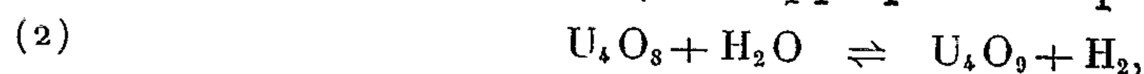
Nous avons comparé les courbes expérimentales avec la fonction $16 K_1^{-2}[x^2/(1-4x)^2]$: la constante K_1 étant déterminée en faisant coïncider à chaque température un point de la courbe théorique avec un point expérimental. Le tableau ci-dessous résume les résultats de cette comparaison.

$x = \log P_{O_2}$.

	900°.		1000°.		1100°.		1200°.	
	Expérimental.	Théorique.	Expérimental.	Théorique.	Expérimental.	Théorique.	Expérimental.	Théorique.
0,005......	−12,5	−12,2	−11,2	−11,08	−9,90	−10,13	−9,40	−9,38
0,01.......	−11,6	−11,6	−10,2	−10,46	−9,30	− 9,51	−8,70	−8,76
0,05.......	− 9,8	−10,0	− 8,8	− 8,90	−7,90	− 7,95	−7,20	−7,20
0,10.......	− 9,3	− 9,2	− 8,0	− 8,05	−7,00	− 7,10	−6,30	−6,35
0,15.......	−	−	− 7,8	− 7,35	−6,40	− 6,40	−5,60	−5,65
0,20.......	−	−	− 7,5	− 6,50	−6,00	− 5,55	−4,75	−4,80

Les résultats expérimentaux et théoriques concordent de façon satisfaisante dans la plus grande partie du domaine d'existence de l'oxyde UO_{2+x} (x compris entre 0 et 0,25). Plus précisément, UO_{2+x} peut être considéré comme une solution solide idéale de U_4O_8 et de U_4O_9, à 900 et à 1000°C de $x = 0$ à $x = 0,10$, à 1100°C de $x = 0$ à $x = 0,15$, à 1200°C de $x = 0$ à $x = 0,20$. Dans ces limites de composition, P_{O_2} varie comme $x^2/(1-4x)^2$.

Nous déduisons également de ces résultats la valeur de la constante d'équilibre K_1. La variation de K_1 en fonction de la température est donnée par la relation



$$\log K_1 = \frac{8150}{T} - 2,55,$$

ce qui donne comme valeur moyenne de la variation d'enthalpie de la réaction (1) entre 900 et 1200°C, $\Delta H_0 = -37300$ cal.

Un raisonnement identique s'applique à l'équilibre

(2) $$U_4O_8 + H_2O \rightleftharpoons U_4O_9 + H_2,$$

la constante K_2, égale à $K_2 = (pH_2/pH_2O)(a U_4O_9/a U_4O_8)$ varie en fonction de la température suivant la relation $\log K_2 = -(4910/T) + 0,45$. Dans les mêmes limites de composition définies ci-dessus, le rapport (pH_2O/pH_2) varie à température constante comme $x/(1-4x)$.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4072.
(2) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.

(*Faculté des Sciences de Lille* et *C. S. U., Amiens.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés ferrimagnétiques des spinelles de composition* $Mn^{2+}_{1+x}\,Cr^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$ *pour des valeurs de* x *comprises entre* 0,50 *et* 1. Note (*) de MM. **Maurice Rault**, **André Lecerf** et **Gérard Villers**, présentée par M. Paul Pascal.

Description d'une méthode de préparation de nouveaux matériaux ferrimagnétiques à structure spinelle de composition $Mn^{2+}_{1+x}\,Cr^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$ ($0,50 < x < 1$). On étudie la variation en fonction de x du paramètre cristallin et de l'aimantation à saturation à 0°K.

Deux Notes précédentes décrivaient la préparation et les propriétés magnétiques de solutions solides de structure spinelle $Mn^{2+}_{1+x}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$, ferrimagnétiques à basse température [(1), (2)]. Une nouvelle étude a porté sur des solutions de formule $Mn^{2+}_{1+x}\,Cr^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$, dans lesquelles le degré d'oxydation 3 correspond non plus au titane mais au chrome, le travail se limitant dans un premier stade aux valeurs de x comprises entre 0,50 et 1.

Ces matériaux ont été préparés par coprécipitation d'hydroxydes, celui de manganèse se trouvant en large excès. Les hydroxydes, préalablement séchés, sont portés 10 h à 1 000°C sous un courant d'hydrogène saturé en vapeur d'eau à 25°C. Cette atmosphère permet le passage quantitatif du manganèse à l'état divalent, celui du chrome à la valence 3, le titane conservant le degré d'oxydation 4.

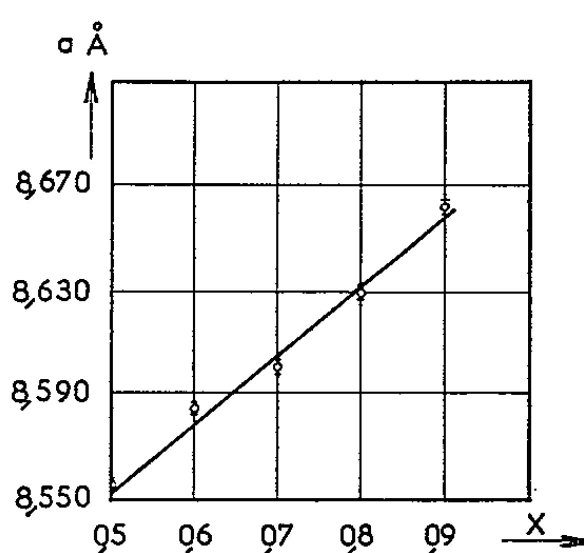


Fig. 1. — a Å fonction de x.

Chaque produit est alors broyé, puis chauffé 20 h à 1000°C sous argon. L'oxyde de manganèse en excès est éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique 0,2 N. Finalement, les oxydes sont portés 2 h à 1100°C sous argon, refroidis jusqu'à 900°C à une vitesse de 20°C/h puis de 900 à 450°C à 10°C/h.

L'analyse des diagrammes X a montré la présence exclusive d'une phase de structure spinelle.

Chaque composition est vérifiée par analyse chimique. Le chrome est dosé par oxydimétrie, le titane à l'état de TiO_2, le manganèse par complexométrie. Les résultats obtenus sont confirmés par fluorescence X.

Nous avons déterminé, pour chaque composition, la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. Le paramètre varie linéairement avec x (*fig.* 1). La dilatation de la maille cristalline pour des valeurs

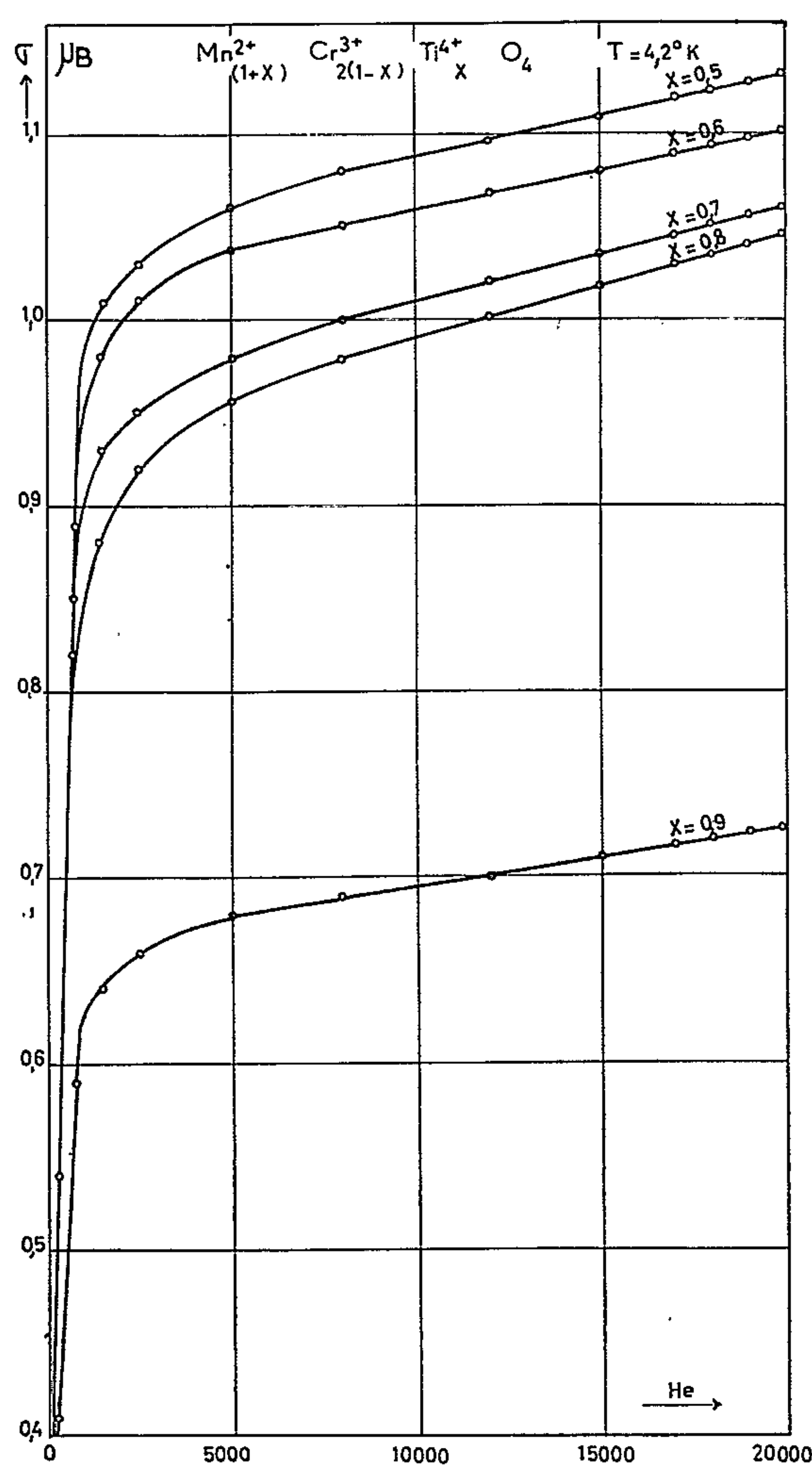


Fig. 2. — $\sigma\mu_B$ fonction de He.

croissantes de x s'explique par la substitution en quantités égales des ions Mn^{2+} et Ti^{4+} aux ions Cr^{3+} moins volumineux.

Les courbes de la figure 2 représentent, pour diverses valeurs de x la variation, à la température de l'hélium liquide, du moment magnétique exprimé en magnétons de Bohr, en fonction du champ extérieur H_e. Ces courbes laissent apparaître un paramagnétisme superposé à des propriétés ferrimagnétiques. La figure 3 montre que la saturation absolue est d'autant plus faible que x est plus grand.

Nous avons comparé les moments magnétiques relatifs à $x = 0{,}50$ pour deux échantillons différents, l'un recuit selon la méthode indiquée, l'autre trempé à partir de 1100°C. Alors que pour les spinelles de type $Mn^{2+}_{1+x}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$ les valeurs des moments ainsi obtenus différaient sensiblement ([2]), elles sont égales pour $Mn_{1,50}\,CrTi_{0,50}\,O_4$ à 0,5 % près, c'est-à-dire dans les limites des erreurs expérimentales. Nous avions attribué les différences des valeurs obtenues pour les composés du titane

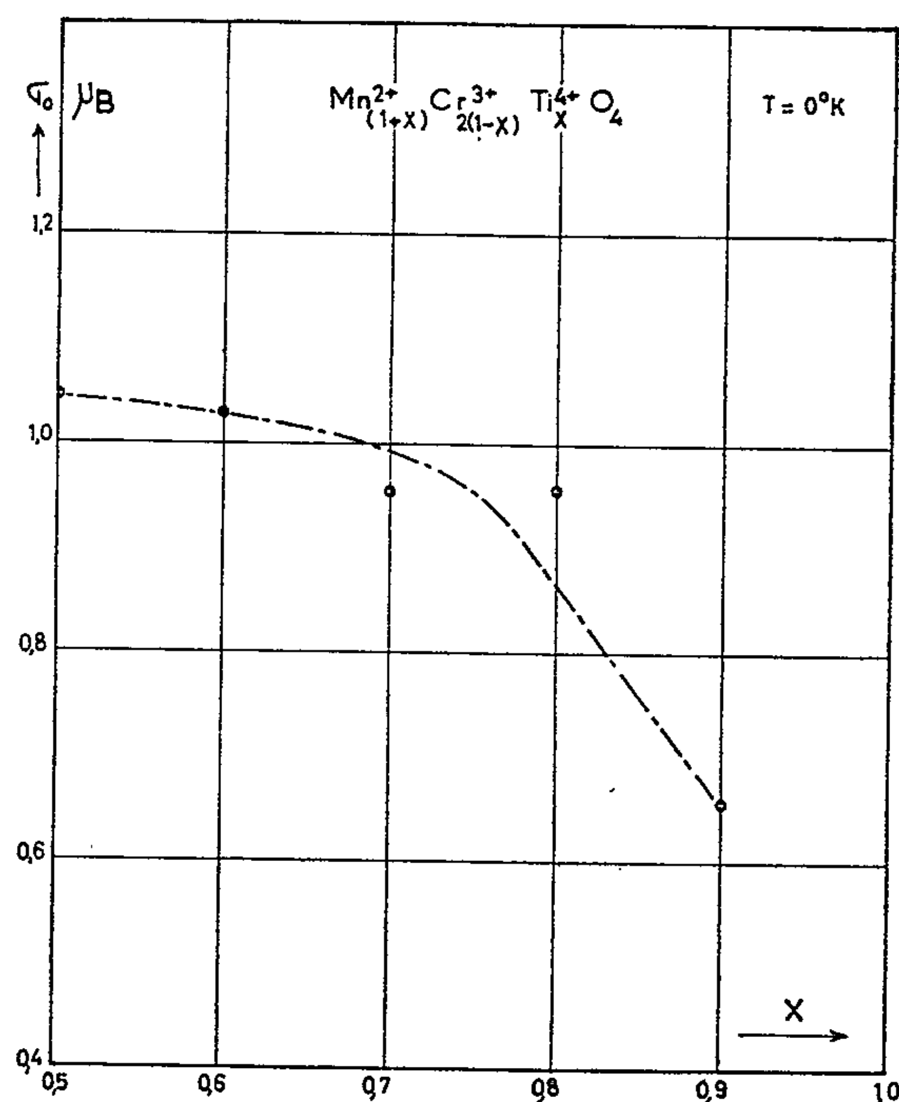


Fig. 3. — $\sigma\mu_B$ fonction de x.

trivalent à une migration à haute température des ions Ti^{4+} des sites B aux sites A. L'absence d'une telle migration pour $Mn_{1,50}\,CrTi_{0,50}\,O_4$ semble impliquer que la distribution des ions Ti^{4+} est quasi statistique quel que soit le traitement thermique effectué. Une conclusion précise, sur la distribution cationique, exige des données supplémentaires : étude fine de la structure du spinelle Mn_2TiO_4, étude magnétique de la famille $Mn^{2+}_{1+x}\,V^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$, dans laquelle les ions V^{3+} remplacent les ions Ti^{3+}; ces travaux sont actuellement en cours.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) A. Lecerf et G. Villers, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5073.

(2) G. Villers et A. Lecerf, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1764.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés de valence inférieure du tungstène obtenus par réduction électrolytique de métatungstate de sodium.* Note (*) de M. **Gilbert Tourné** et Mme **Claude Tourné**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction du métatungstate de sodium, sur cathode de mercure, en solutions concentrées (c = 0,05 at-g W/l) et à différents pH, permet d'obtenir des composés moins réduits que ceux obtenus à faible concentration. Deux anions réduits, correspondant respectivement à l'addition de 2 et 6 électrons par ion métatungstique (à 12 W), sont mis en évidence et certains sels isolés.

L'étude de la réduction électrolytique du métatungstate de sodium a été poursuivie dans les mêmes conditions que lors d'un travail précédent [1] : sur cathode de mercure, sous atmosphère inerte, à divers pH, soit à potentiel de cathode contrôlé (correspondant à la réduction $W^{VI} \rightarrow W^{V}$), soit sous intensité constante de 70 mA (de faibles intensités sont nécessaires), mais à concentration 10 fois plus élevées, soit 0,05 at-gW/l. La solution a une coloration bleue dès le début de la réduction, elle est étudiée par spectrophotométrie au fur et à mesure de la réduction. Aux longueurs d'onde 400, 600 et 900 mμ, la courbe donnant le coefficient d'absorption k (par atome W) en fonction du degré de réduction (*fig.* 1), présente un point d'équivalence net pour le composé correspondant à l'addition de 2 électrons par ion métatungstique (à 12 W) : un tel stade de réduction avait été mis en évidence par polarographie [1] et était connu pour les hétéropolyacides [[2] à [6]]. Il lui correspond un spectre d'absorption caractéristique (*fig.* 2). Ce composé est peu stable à faible pH, cette stabilité augmente avec le pH et l'anion résiste à une alcalinisation poussée, même en milieu NaOH 1 N on n'observe aucune modification du spectre d'absorption.

Cet anion évolue, à l'abri de toute oxydation, aux faibles pH, avec diminution du coefficient d'absorption dans le visible. La solution reste colorée en bleu. Cette évolution aboutit à une nouvelle espèce comme le montre la variation du spectre d'absorption en milieu HCl 1 N, on observe un point isobestique (*fig.* 3). Elle se termine par la formation d'un précipité bleu; très lente dès pH 2,8, elle devient nulle aux pH $\geq$ 5.

En poursuivant la réduction dans les conditions ci-dessus, au-delà de l'addition de $2e^-/12$ W, il se forme un composé rouge correspondant à l'addition de 6 électrons par ion métatungstique; il résiste beaucoup mieux à l'oxydation que le composé $2e^-$. Sa formation en solution est, en milieu faiblement acide, perturbée par une précipitation, qui peut cependant être évitée jusqu'à ce degré de réduction; il suffit d'augmenter l'acidité de la solution. Ce composé présente un spectre d'absorption caractéristique (*fig.* 2), son degré de réduction est déterminé soit par le

dosage au $KMnO_4$ soit sur la courbe spectrophotométrique (à 900 mμ l'absorption du composé rouge est négligeable contrairement à celle du

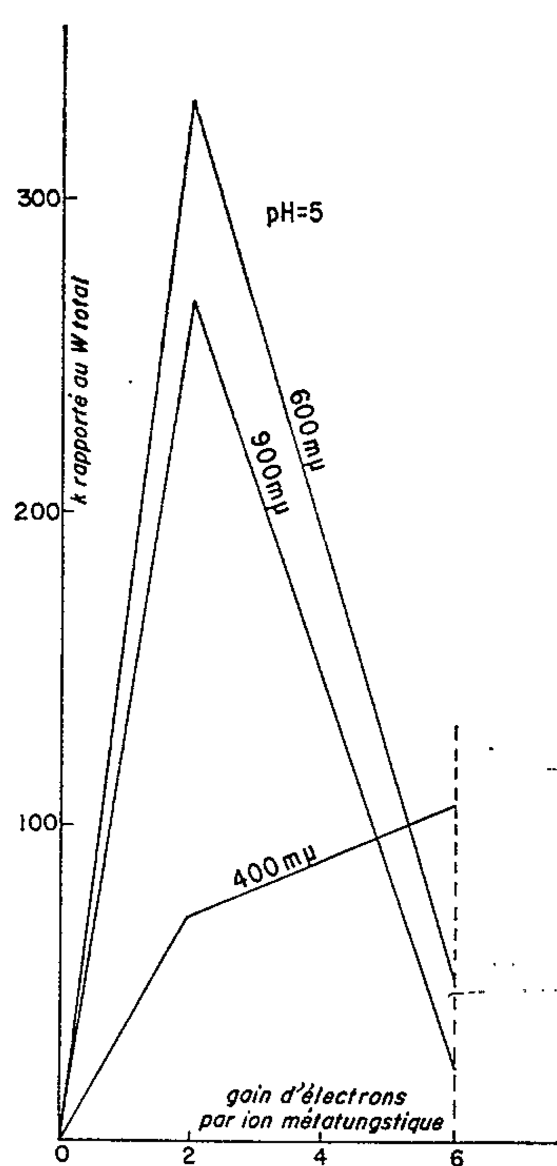


Fig. 1.

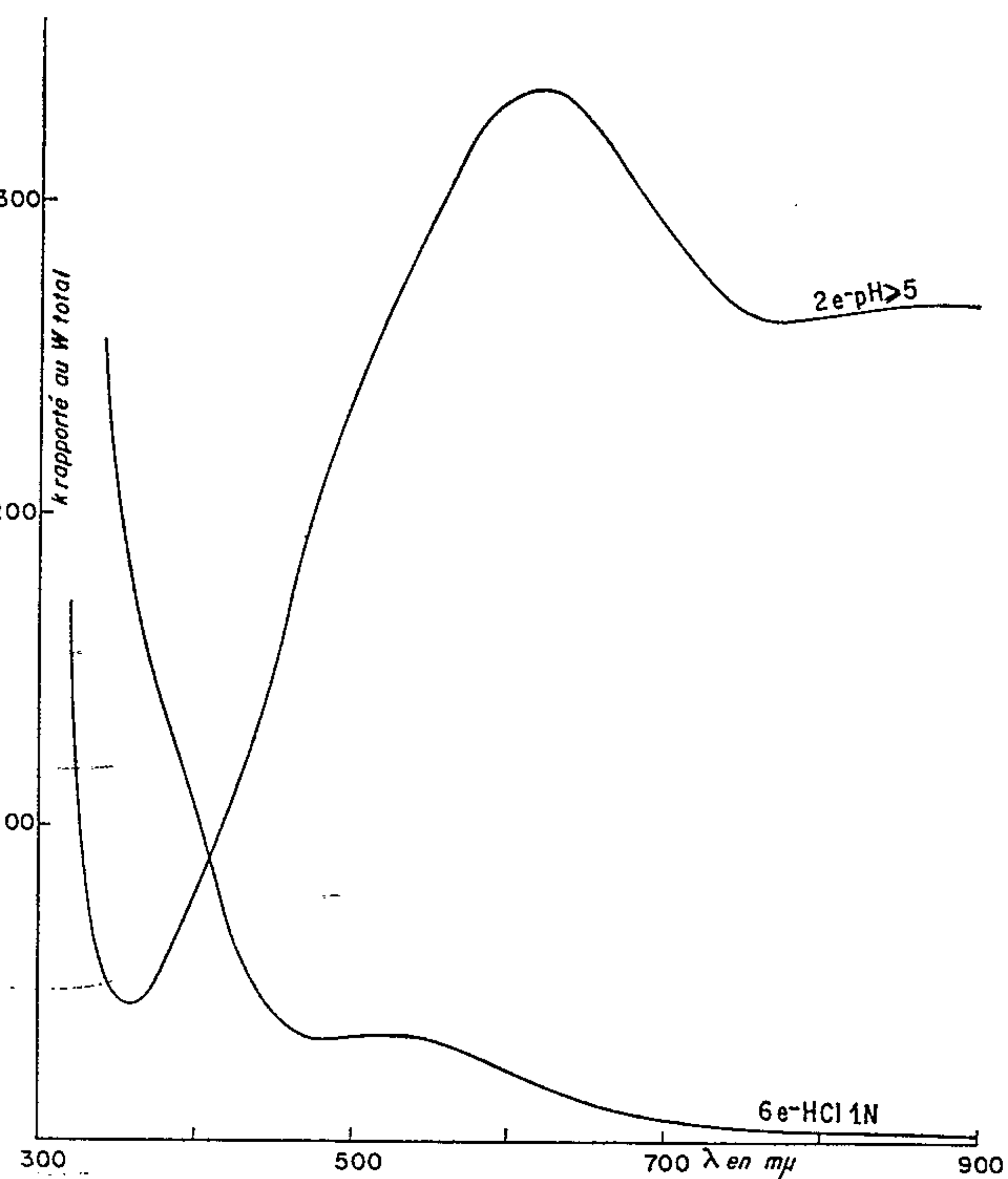


Fig. 2.

composé bleu). Quand on porte sur un même graphique les spectres obtenus à différents degrés de réduction, au-delà du stade $2e^-$, un point

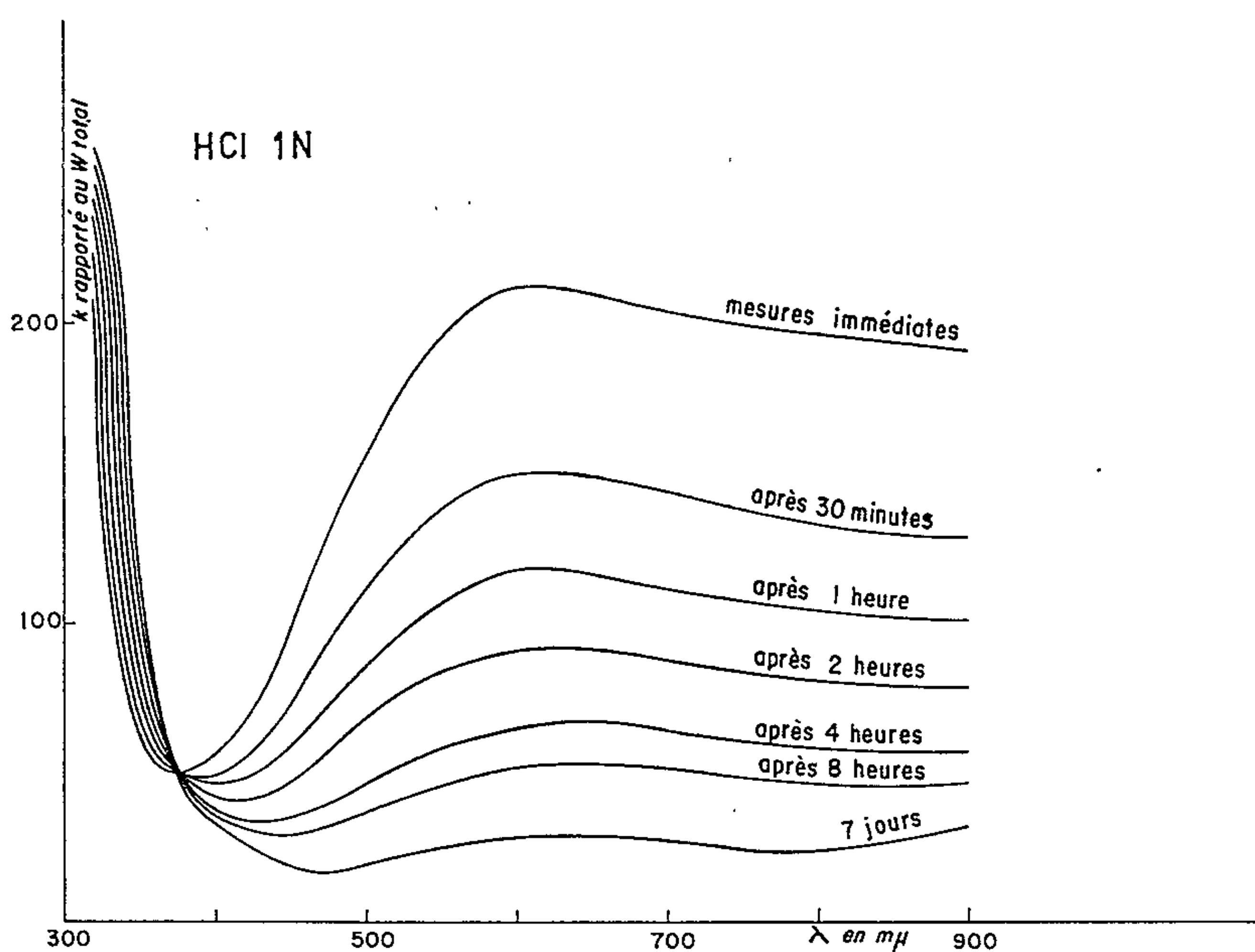


Fig. 3.

isobestique indique l'existence de deux formes en équilibre : les composés correspondant à l'addition de 2 et 6 e^- (*fig.* 4, mesures faites dans HCl 0,1 N).

Dans les conditions décrites ci-dessus, la réduction est toujours limitée par une précipitation; par contre, en milieu plus acide HCl 1 N, HCl 4 N, sous forte intensité 150 à 200 mA, le précipité se redissout et la réduction se poursuit. Dans HCl 1 N, on retrouve les composés plus réduits obtenus en solution diluée (orangé, vert) [1]. Dans HCl 4 N, la réduction est limitée par la formation d'un précipité rouille correspondant à un degré d'oxydation très voisin de W^{IV}, le produit ne contient que W — O — H.

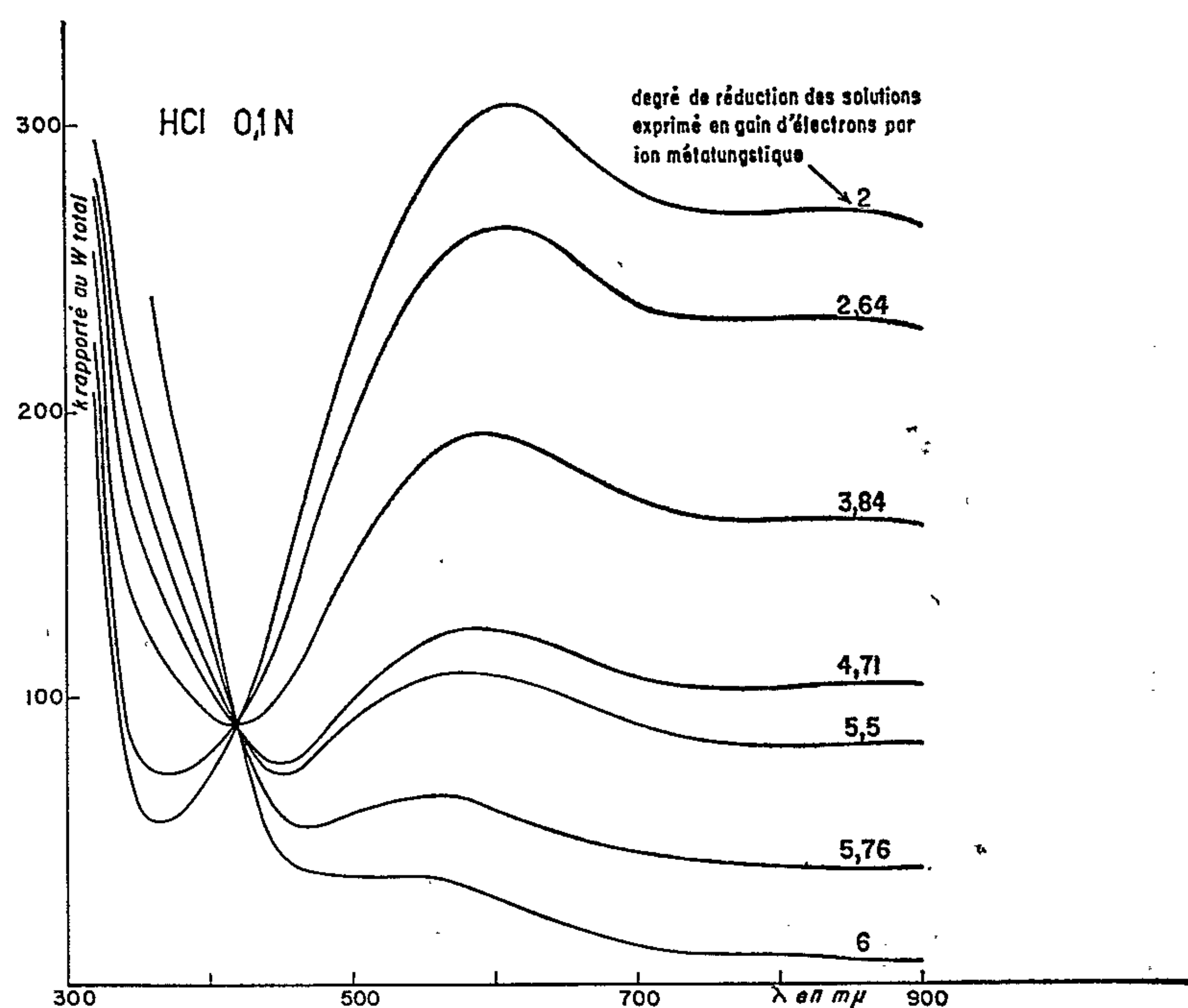


Fig. 4.

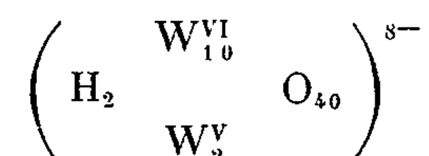
La réoxydation de tous les produits précédents en W^{VI} régénère l'ion métatungstique (pas de précipitation de WO_3, comportement polarographique caractéristique du métatungstate).

Les deux composés à 2 e^- et 6 e^- ont été fixés sur résine échangeuse d'anion D. E. A. Séphadex A 25, ce qui montre le caractère anionique des ions réduits obtenus. Ils ne se fixent pas sur résine échangeuse de cation S. E. Séphadex C 25. Il faut noter qu'il n'y a pas de fixation sur résine du type Dowex ou amberlite.

La solution réduite du composé à 2 e^- a été polarographiée, après dilution à la concentration 0,005 at-g W/1. Ce composé présente une vague anodique vers le potentiel — 0,55 V.

Les sels de potassium correspondant à ces deux anions réduits ont été isolés; pour le sel de potassium du composé à 2 e^- on se place en milieu tampon pH 5, par addition de ClK solide à la solution ayant atteint le

degré de réduction $2e^-$ et de concentration 0,05at-gW/l la précipitation est immédiate, le sel obtenu est bleu foncé, bien cristallisé. L'analyse montre qu'il contient 8K/12W; elle a été effectuée par dissolution du produit dans l'eau et oxydation par l'air ou l'eau oxygénée. Le potassium est dosé à l'état de tétraphénylborure de potassium, le W est dosé par la cinchonine, le degré de réduction est déterminé par $KMnO_4$. Le spectre d'absorption est identique à celui de la solution d'électrolyse correspondant au composé $2e^-$. Le titrage par la soude, en milieu ClNa (M/2), a été effectué. La courbe de titrage montre qu'on est en présence du sel neutre à 8K, toutes les acidités étant salifiées. Nous concluons à la formule suivante pour l'anion réduit :



$$\left(H_2 \begin{matrix} W^{VI}_{10} \\ W^{V}_{2} \end{matrix} O_{40} \right)^{8-}$$

Avec le rubidium on ne dépasse pas la fixation de 6 Rb/12W.

Le sel de potassium du composé rouge a été isolé en milieu HCl 0,1 N à la concentration 0,05W, par addition de ClK solide à la solution ayant atteint le degré de réduction $6e^-$ ou un degré légèrement supérieur. Il y a cristallisation lente d'un solide rouge foncé dont la composition correspond à 4K/12W. Le degré de réduction est de $6e^-$. Le dosage est effectué comme précédemment. Le spectre d'absorption est celui obtenu en solution. Le titrage par la soude en milieu ClNa(M/2) a été effectué. Deux points d'équivalence apparaissent, l'un pour l'addition de 1 équiv de NaOH pour 12W, l'autre pour l'addition de 4 équiv de NaOH pour 12W. Ceci correspond à la neutralisation d'une cinquième et d'une huitième acidité.

L'étude des sels isolés en milieu alcalin est en cours.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Souchay et Mme Cl. Tourné, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4176.
(2) Wu, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189.
(3) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 39, 1944, p. 102.
(4) H. Hahn et F. Hahn, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 539.
(5) H. Hahn et W. Becker, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 513.
(6) K. Schriever et F. A. Rasche, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 449.

(*Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des phases intermédiaires qui se forment lors de la décomposition thermique de* CrO_3. Note (*) de MM. **Gérard Lorthioir** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Parmi les états d'oxydation du chrome, l'état + 5 est certainement le moins connu. Les composés dans lesquels le chrome présente cet état d'oxydation sont peu nombreux : le fluorure CrF_5 et des chromates V comme $Ba_3(CrO_4)_2$ (1). L'existence de l'oxyde Cr_2O_5 a été envisagé par Vasenin (2), Schwartz, Fankuchen et Ward (3), Kubota (4) : aucun de ces auteurs n'apporte une preuve valable qui permette de conclure affirmativement à l'existence de cet oxyde.

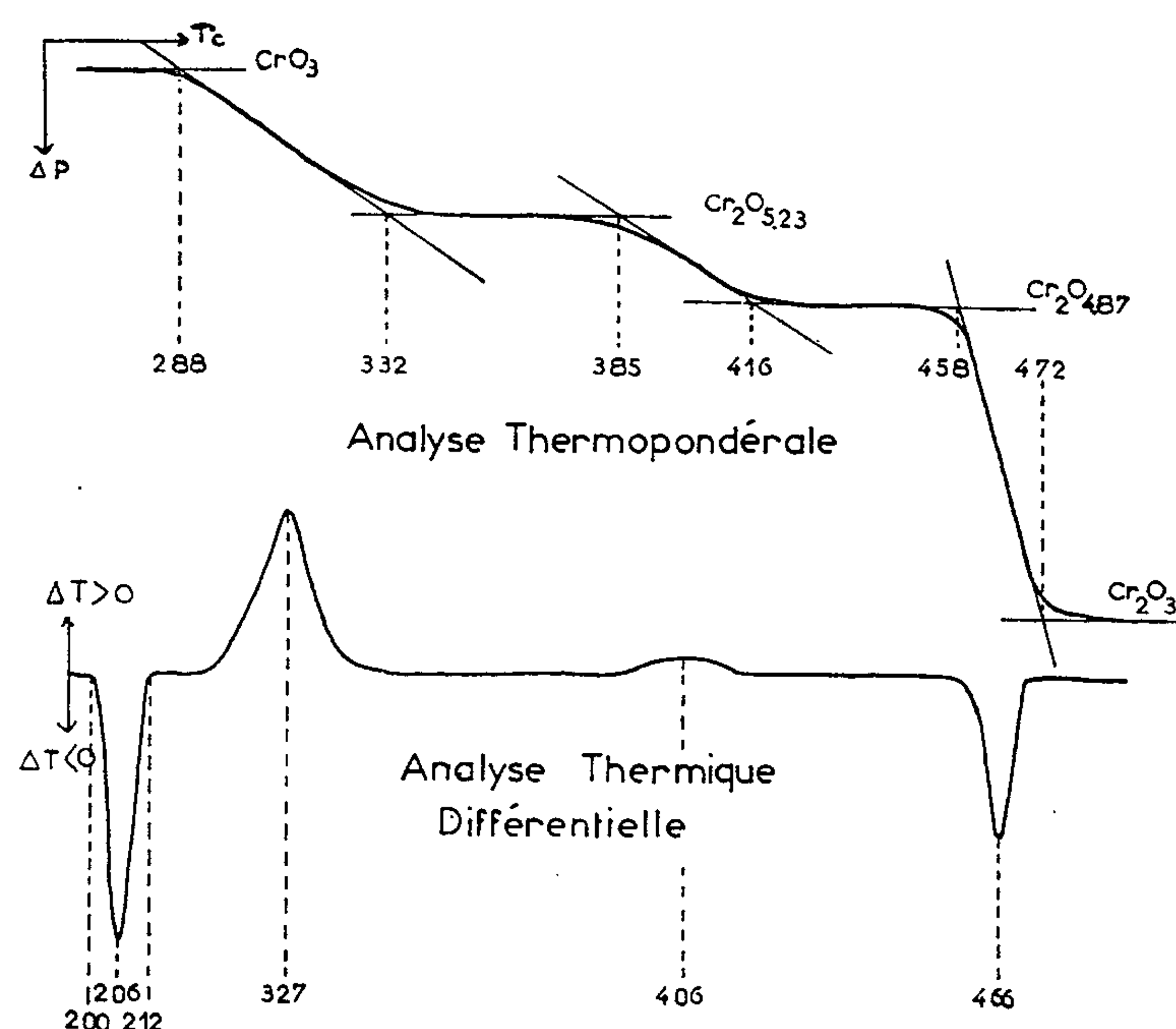
Nous avons voulu examiner la possibilité d'apparition de l'oxyde Cr_2O_5 lors de la décomposition thermique de CrO_3. Nous avons suivi cette évolution par analyse thermopondérale couplée à l'analyse thermique différentielle, et identifié les phases qui apparaissent successivement par diagramme de rayons X (anticathode de chrome) : les courbes de la figure reproduisent ces deux analyses thermiques.

Après la fusion de CrO_3 (198°), intervient une première anomalie exothermique. Il est apparu une phase possédant un diagramme X caractéristique, stable entre 268 et 360°C, phase à laquelle la perte d'oxygène attribue une composition représentée par $Cr_2O_{5,23}$: le dosage du chrome permet de confirmer cette composition. La complexité du diagramme X nous montre que le système cristallin doit être de basse symétrie : nous n'avons pu jusqu'ici l'interpréter. Cette phase ne présente pas d'écart de composition stœchiométrique : en effet, quelles que soient les conditions de préparation, la durée du traitement thermique, les raies du diagramme de rayons X ne subissent aucun déplacement. Dans l'eau — ou dans une solution alcaline — ce corps de couleur noire fournit du chrome sous les états + 3 et + 6 dans un rapport $Cr^{+3}/Cr^{+6} = 1/3$. Ce corps est paramagnétique : sa constante de Curie rapportée à un atome de chrome est de 0,5 soit un moment de 2 μ_B par atome de chrome. Ce moment est très différent de celui du chrome V (1,73 μ_B) mais par contre correspond au rapport $Cr^{+3}/Cr^{+6} = 1/3$ fourni par l'analyse chimique. En effet, les atomes Cr^{+6} ont un faible paramagnétisme constant, les atomes Cr^{+3} ont une constante de Curie de 1,87. La constante de Curie moyenne s'établit à

$$\frac{(0 \times 3) + (1,87 \times 1)}{4} = 0,47,$$

ce qui correspond à un moment de 1,94 μ_B en accord avec la détermination expérimentale. La formule de cette phase peut s'écrire $Cr_2^{III}[Cr_6^{VI}O_{21}]$: c'est le bichromate de chrome III dérivant de l'acide condensé ($2\,CrO_3$, H_2O).

Les analyses thermiques révèlent qu'une nouvelle évolution a lieu à partir de 370°. A la suite d'une réaction très faiblement exothermique, apparaît une nouvelle phase, noire également qui possède un diagramme X caractéristique : les raies ne subissent aucun déplacement si les conditions thermiques de préparation sont un peu modifiées. La perte d'oxygène et



le dosage du chrome conduisent à la composition $Cr_2O_{4,87}$. Dans l'eau ou une solution alcaline, le chrome se révèle être sous les états +6 et +3. La mesure de la susceptibilité paramagnétique donne une constante de Curie de 0,66 soit un moment de 2,30 μ_B par atome de chrome. Cette valeur est éloignée de celle qui caractérise Cr^{+5}.

Nous avons pensé tout d'abord qu'il s'agit du chromate de chrome, qui, comme les chromates alcalino-terreux (5), se décomposerait à la suite d'une réaction endothermique pour former Cr_2O_3. En réalité, le chromate $Cr_2(CrO_4)_3$ posséderait un rapport oxygène/chrome de 12/5 = 2,40 alors que l'expérience donne 2,44, et une constante de Curie de

$$\frac{(0 \times 3) + (1,87 \times 2)}{5} = \frac{3,74}{5} = 0,75,$$

alors que la constante expérimentale est de 0,66.

Nous pensons qu'il s'agit d'un composé de formule n-Cr_2O_3, m-CrO_3 dérivant d'un acide condensé $3n$-H_2O, m-CrO_3. Plusieurs couples de

valeurs pour *n* et *m* peuvent être envisagés qui s'accordent avec les rapports O/Cr (2,44) et la constante de Curie expérimentale (0,66).

Formule.	*n*.	*m*.	$\frac{O}{Cr}$.	C.
$Cr_4(Cr_7O_{27})$	2	7	2,45	0,68
$Cr_6(Cr_{10}O_{39})$	3	10	2,43	0,70

Cette phase est une macromolécule tridimensionnelle tout comme le bichromate $Cr_2(Cr_6O_{21})$, formée par décomposition des macromolécules linéaires qui constituent l'oxyde CrO_3 à l'état solide ([6]).

Nous avons confirmé les conclusions de notre étude magnétique en déterminant la constante de Curie du chrome V dans $Ba_3(CrO_4)_2$: la valeur expérimentale est de 0,37, ce qui correspond à un moment de 1,73 μ_B : cette constante est identique à celle que fournit le calcul basé sur l'existence d'un électron célibataire, les moments orbitaux étant bloqués.

Il résulte de nos essais que l'oxyde Cr_2O_5 n'apparaît pas au cours de l'évolution thermique de CrO_3.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Scholder, *Z. Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 461. *Z. an. allg. Chem.*, 326, 1963, p. 1 et 11.
(2) Vasenin, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 459.
(3) Schwartz, Fankuchen et Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1676.
(4) Hirota Kubota, *J. Phys. Soc. Jap.*, 15, 1960, p. 1715.
(5) Durand, *Thèse*, Lille, 1958; *Ann. Chim.*, (13), 4, 1959, p. 595.
(6) Byström et Wilhelmi, *Act. Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1131.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S. de Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des tensions de vapeur des ammines du chlorure de manganèse divalent.* Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **François Rémy**, présentée par M. Georges Champetier.

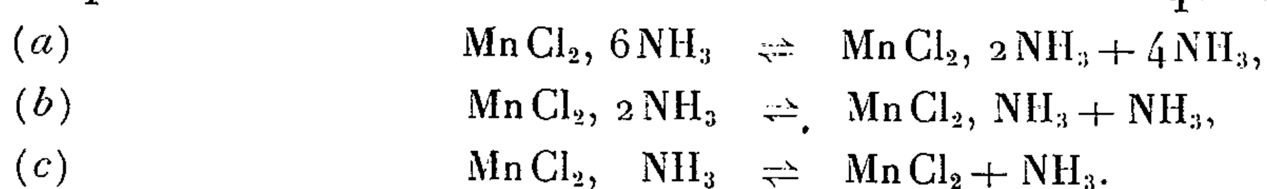
Le problème que nous nous étions proposés initialement de résoudre était le suivant : un récipient clos maintenu au voisinage de la température ambiante et contenait de l'ammoniac sous une pression initiale de l'ordre de 1 mm de mercure, il s'agit de trouver un substrat solide permettant d'absorber rapidement l'ammoniac, de telle sorte que la pression résiduelle ne soit plus que de 10^{-6} mm de mercure. La résolution d'un tel problème permettrait en particulier de simplifier de façon notable la réalisation des horloges à ammoniac.

Nous avons alors pensé qu'il pourrait être intéressant d'utiliser comme substrat certains chlorures anhydres de métaux bivalents, susceptibles de fixer de l'ammoniac pour donner les monoammines correspondantes : en effet, d'après les données bibliographiques [(1) à (4)]. nous avons calculé, par extrapolation, que la tension de vapeur de la monoammine du chorure de manganèse, par exemple, devait être voisine à 20°C de 10^{-8} mm de mercure.

Nos essais n'ont pas donné les résultats escomptés. Nous avons cherché à mettre en évidence les causes d'une telle anomalie. Il nous a paru sage de nous limiter à l'étude des ammines du chlorure de manganèse, dans un domaine de pression s'étendant de 1 à 760 mm de mercure.

L'appareil de mesure des tensions de vapeur est un dispositif classique à manomètre à mercure, ne comportant ni robinet ni rodage de façon à éviter l'adsorption de l'ammoniac par les graisses silicones. Le chlorure de manganèse, préparé à partir du sel cristallisé avec 4 H_2O, par déshydratation à chaud sous courant de HCl, est réchauffé sous vide directement dans la nacelle reliée au manomètre. Le courant d'ammoniac est desséché sur chaux vive puis condensé dans un premier piège à alcool à — 50°C. Par réchauffement il distille vers la nacelle où il est de nouveau condensé sur le chlorure de manganèse qui se transforme alors rapidement en hexammine. Le passage aux ammines inférieures libère une quantité d'ammoniac qu'on recueille dans une série d'absorbeurs à air liquide. Par dosage de cet ammoniac on déduit la composition du mélange restant dans la nacelle.

Dans une première série d'expériences, que nous ne décrirons pas en détail, nous avons vérifié : qu'il existait bien trois ammines à 6, 2 et $1 NH_3$ et que ces trois ammines donnaient lieu aux trois équilibres monovariants :



(a) $MnCl_2, 6NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, 2NH_3 + 4NH_3,$

(b) $MnCl_2, 2NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, NH_3 + NH_3,$

(c) $MnCl_2, NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2 + NH_3.$

Nous avons mesuré les tensions de vapeur de ces trois équilibres ainsi que les chaleurs de réaction correspondantes. Les résultats sont très voisins de ceux déjà signalés par Biltz, Ephraïm, Hart et Partington [(1), (2), (3)].

La seconde série d'expériences a été réalisée comme suit :

— Un mélange de deux ammines (6, 2), (2, 1), (1, 0) est porté à une température déterminée jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse. La tension

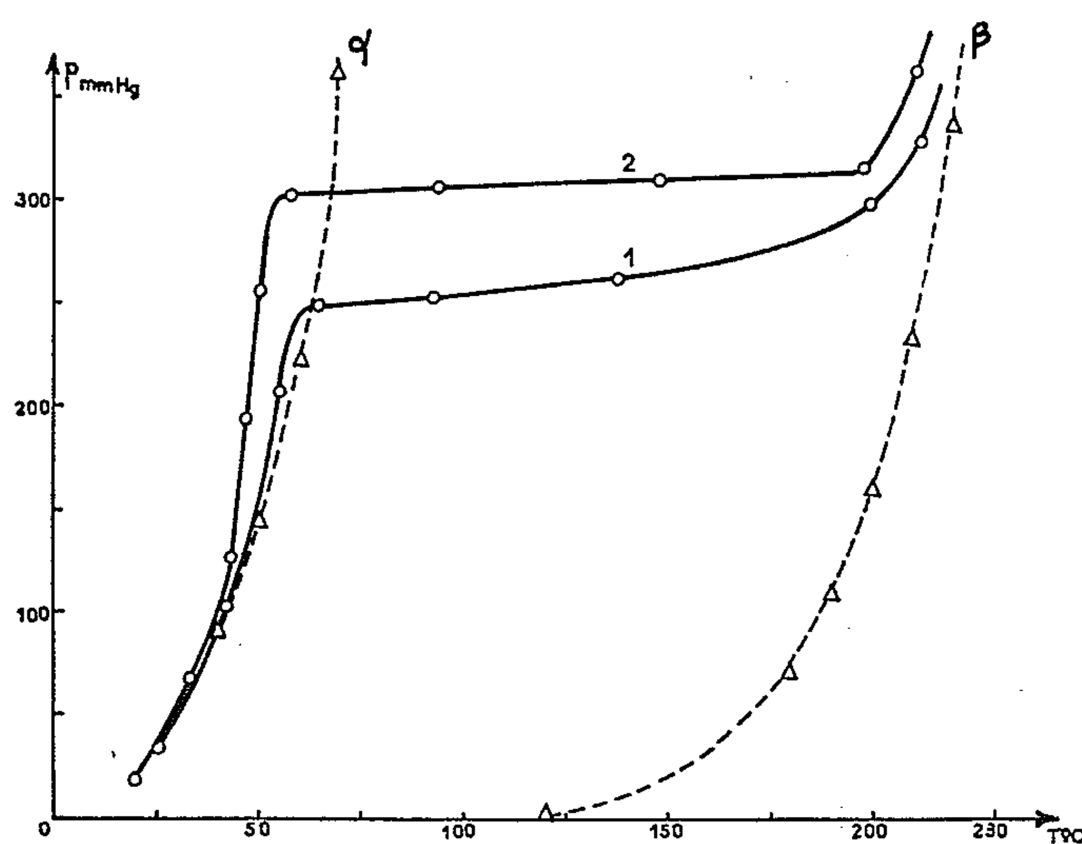


Fig. 1.

de vapeur a alors une valeur parfaitement définie. Puis ce mélange est refroidi, la température variant linéairement en fonction du temps. On note alors la tension de vapeur, soit en fonction du temps, soit en fonction de la température.

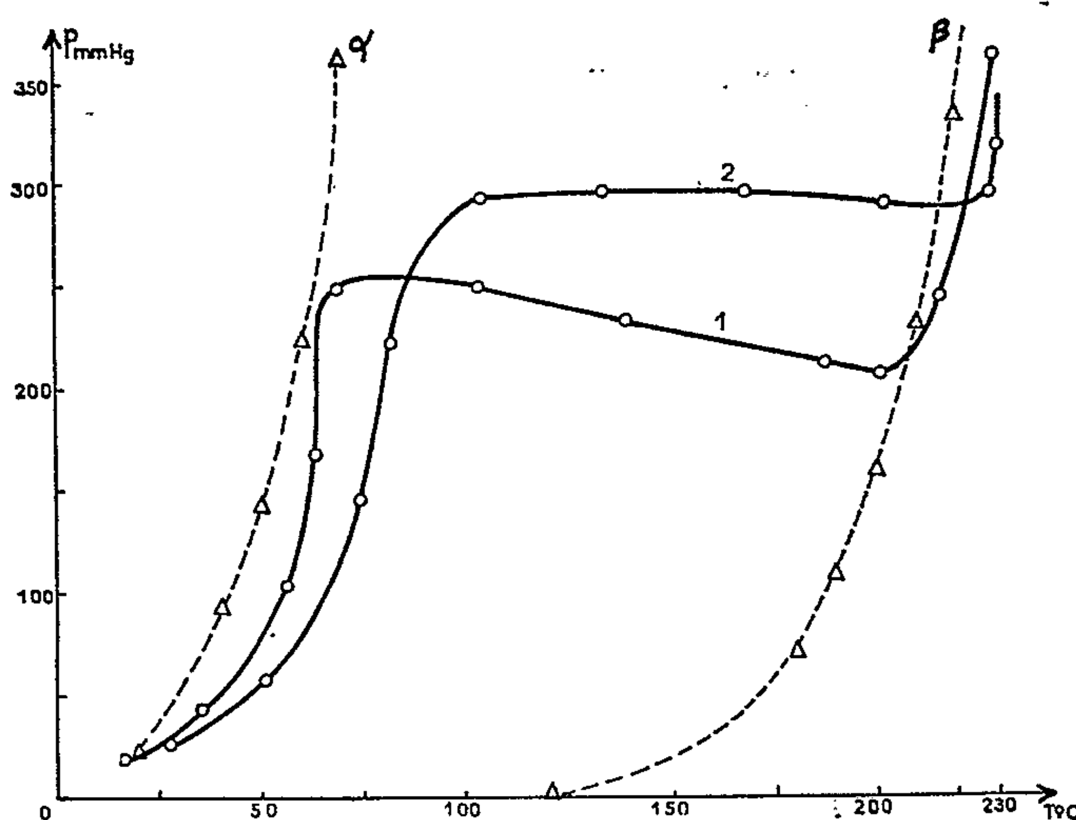


Fig. 2.

L'interprétation des phénomènes obtenus étant beaucoup plus aisée sur les diagrammes pression-température, nous ne ferons état que de ceux-ci. Il est alors possible de réchauffer le mélange d'ammines, voire même, de faire plusieurs cycles consécutifs. Bien entendu, la quantité d'ammoniac reste constante au cours d'une même manipulation.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Si le mélange de départ est un mélange (6, 2) et si la vitesse de refroidissement ou de réchauffement est suffisamment faible, la courbe $p = f(T)$ se confond avec la courbe d'équilibre (α) correspondant à la réaction (*a*) (*fig.* 1).

2° Si le mélange de départ est un mélange (2, 1) la courbe $p = f(T)$ se compose de trois parties nettement distinctes. Au début du refroidissement, la pression *p* est légèrement supérieure mais très voisine de celle de la courbe d'équilibre (β) correspondant à la réaction (*b*), puis la pression ne décroît plus que très lentement jusqu'à ce qu'on coupe la courbe (α), la pression baisse alors brusquement et tend par valeurs supérieures vers la courbe d'équilibre (α), courbe qu'elle semble recouper d'ailleurs si l'expérience est prolongée suffisamment longtemps.

Le courbes (1) et (2) de la figure 1 sont relatives à un mélange de di- et de monoammine de composition initiale : diammine, 29 %; monoammine, 71 %. La température initiale était de 230°C. La courbe (1) correspond à un refroidissement lent (8 h); la courbe (2) à un refroidissement rapide (2 h).

Les courbes de réchauffement correspondantes (*fig.* 2) mettent en évidence le même phénomène. On remarque cette fois, que les courbes sont en dessous des courbes d'équilibre et que les pseudo-paliers ont une pente de signe opposé à la pente obtenue au cours du refroidissement.

Pour interpréter ces résultats nous ferons l'hypothèse suivante :

Au cours du refroidissement chaque « grain » de monoammine du mélange se recouvre d'une couche très peu perméable de diammine.

Les conséquences sont en parfait accord avec les faits obtenus :

— Tant que la couche continue de diammine n'est pas constituée, la réaction (*b*) a lieu et la pression *p* doit être la pression d'équilibre correspondante, on doit donc se déplacer le long de la courbe (β); si la pression est en fait légèrement supérieure, cela provient de ce que l'équilibre n'est pas vraiment atteint, la vitesse de refroidissement étant trop grande. On voit d'ailleurs que la courbe (1) correspondant à un refroidissement lent est plus voisine de (β) que la courbe (2) correspondant à un refroidissement rapide.

— Lorsque la couche continue est formée il ne devrait plus y avoir de réaction si toutefois cette couche était parfaitement imperméable à l'ammoniac. En effet, la tension d'ammoniac est inférieure à la tension d'équilibre de (*a*) et il ne peut donc pas se former d'hexammine. Toutefois, il reste à tenir compte de la vitesse de diffusion de l'ammoniac à travers

la couche de diammine, vitesse qui n'est certainement pas nulle et qui règle maintenant la vitesse de fixation globale de l'ammoniac. L'existence de cette diffusion explique fort bien l'orientation des pentes des quasi-paliers (1) et (2) et la courbure de (1). En effet, la vitesse de diffusion diminue très vite en fonction de la température. La fixation d'ammoniac, encore notable lorsque la température est élevée, devient négligeable aux basses températures.

— Lorsque la température est telle que la tension de vapeur résiduelle d'ammoniac dépasse la tension d'équilibre (α), la réaction (a) commence à avoir lieu et les courbes $p = f(T)$ restent alors voisines de la courbe d'équilibre (α), la diammine « couvrante » se transforme alors en hexammine. La réaction est pratiquement stoppée lorsque toute la couche externe de diammine est transformée en hexammine. Le système est alors en faux équilibre et la tension résiduelle observée correspond en fait à la tension d'équilibre du mélange (6, 2).

La même étude entreprise sur un mélange (1, 0), conduit à des phénomènes analogues, que nous ne décrirons pas en détail. Les résultats s'expliquent également par la formation de couches protectrices de mono et de diammine, ce dernier corps donnant naissance, à basse température, à de l'hexammine, par nouvelle fixation d'ammoniac.

Pratiquement tout se passe donc dans le domaine de pression étudié, comme si la tension résiduelle en ammoniac, à la température de la salle, était la tension de l'équilibre (a) à cette même température et ceci quelle que soit la composition du mélange de départ.

Il est probable que ce sont des phénomènes de ce genre qui expliquent les anomalies observées dans le domaine des basses pressions. C'est ce que nous essayons actuellement de vérifier.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) W. Biltz et G. F. Hüttig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 109, 1920, p. 89-93.
(2) F. Ephraïm, *Ber.*, 46, 1913, p. 3103; *Z. Physik. Chem.*, 81, 1912, p. 518.
(3) A. B. Hart et J. R. Partigton, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 104.
(4) W. Peters, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 77, 1912, p. 137.

*(Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Besançon,
32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de l'acétone et de l'acétylacétate d'éthyle sur le β-pinène.* Note (*) de MM. **Robert Lalande** et **Michel Cazaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

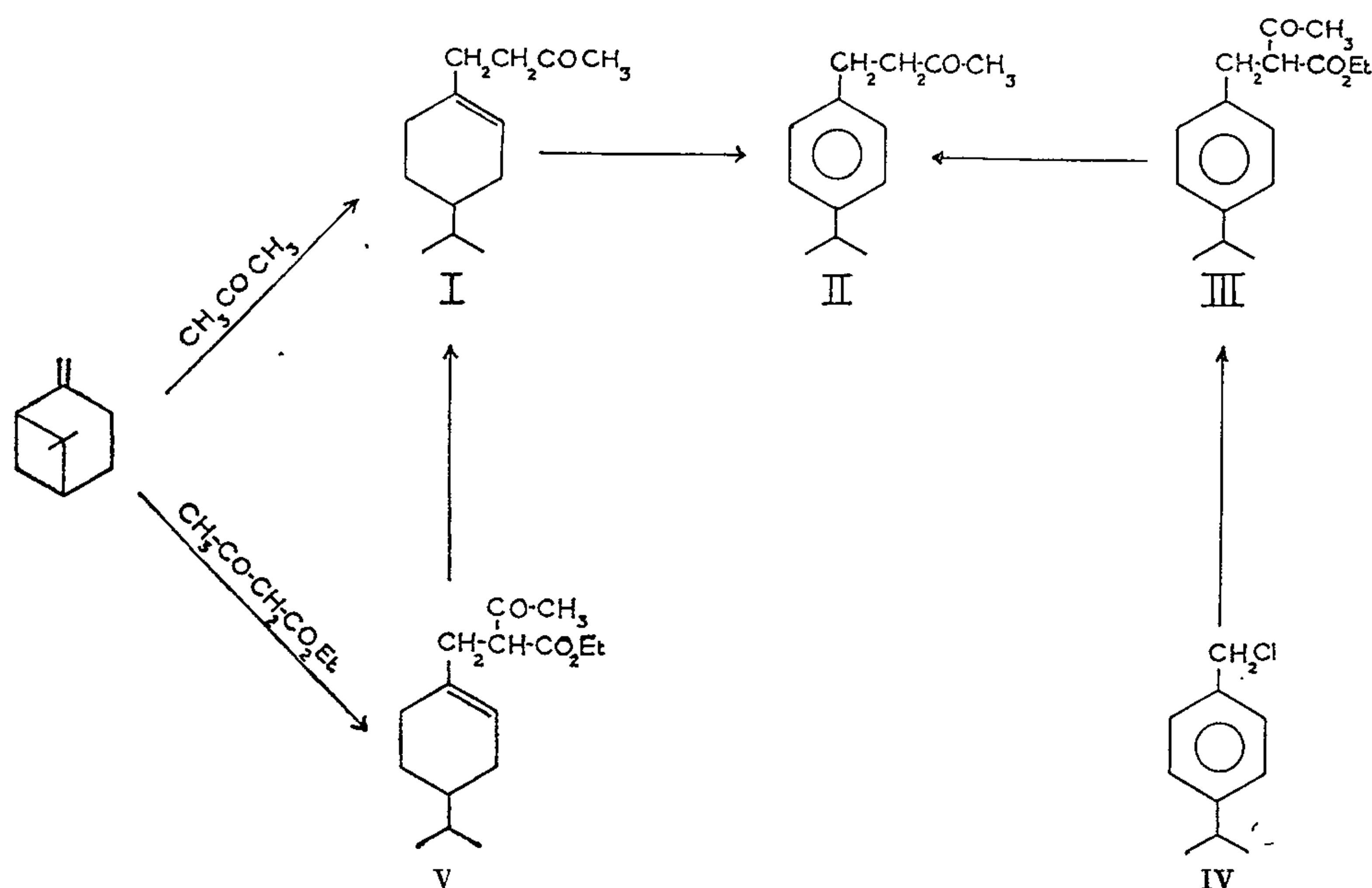
L'acétone et l'acétylacétate d'éthyle se fixent sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-*t*-butyle, avec ouverture du pont cyclobutanique.

Les cétones peuvent être fixées sur les alcènes ou les cyclènes en présence de peroxydes ou de lumière ultraviolette. Avec un excès de carbure, on obtient un alcool tertiaire éthylénique ([1]). Au contraire, avec un excès de cétone il y a addition sur la double liaison conduisant à une cétone saturée [([2]), ([3])].

Il a été également montré que le β-pinène pouvait fixer, avec ouverture du pont cyclobutanique, en particulier, CCl_4 ([4]), $CHCl_3$ ([5]), le bromoacétate d'éthyle ([5]), le chloral ([6]) et le trichlorosilane ([7]).

Nous donnerons les premiers résultats concernant l'action de l'acétone et de l'acétylacétate d'éthyle sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-*t*-butyle. Le carbure, le réactif et le peroxyde seront pris dans les proportions respectives suivantes : 1 mole, 10 moles et 0,2 mole.

L'acétone, le β-pinène et le peroxyde de di-*t*-butyle sont maintenus à l'autoclave à 130° pendant 2 h. On élimine l'acétone en excès et le β-pinène n'ayant pas réagi; le résidu, après entraînement à la vapeur puis distillation conduit à l'(isopropyl-4' cyclohexèn-1' yl-1')$_4$ butanone-2 (I) (Rdt 20 %). Dans ces conditions, il ne semble pas qu'il y ait une double fixation d'acétone comme cela a été indiqué avec le trichlorosilane ([8]).



La structure (I) a été attribuée au produit de condensation β-pinène-acétone car on observe dans le spectre infrarouge une bande à 12,37 μ caractéristique d'une double liaison secondaire tertiaire. Par ailleurs, la déshydrogénation par le soufre à 200-240° conduit à la *p*-isopropyl-phényl-4 butanone-2 (II) identifiée par ses dérivés cristallisés et son spectre infrarouge à un échantillon de référence préparé à partir du *p*-chloro-méthylcumène (IV). (IV) traité par l'acétylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium au reflux de l'alcool conduit à l'acétyl-2 *p*-isopropyl-phényl-3 propionate d'éthyle (III) (Rdt 65 %) qui, chauffé avec la potasse alcoolique 10 %, est converti en (II) (Rdt 75 %).

L'acétylacétate d'éthyle peut également s'additionner au β-pinène en présence de peroxyde de di-*t*-butyle suivant la technique indiquée par Nikishin ([2]). Le β-pinène a totalement disparu et l'on obtient l'acétyl-2 (isopropyl-4′ cyclohexèn-1′ yl-1′)$_3$ propionate d'éthyle (V) (Rdt 62 %). Dans le spectre infrarouge de (V) on note une bande à 12,48 μ caractéristique d'une double liaison secondaire-tertiaire. Par chauffage avec la potasse alcoolique à 10 %, (V) est transformé en (I) identifié par ses dérivés cristallisés et son spectre infrarouge au produit de condensation du β-pinène et de l'acétone.

(Isopropyl-4′ cyclohexèn-1′ yl-1′)$_4$ butanone-2 (I). — $C_{13}H_{22}O$: $É_{0,2}$ 85-86°; n_D^{20} 1,4745; d_4^{20} 0,9171; R. M. (calc. 59,58; obs. 59,62); $[\alpha]_D$ —66°,92; M (théorique 194; exp. 196). Calculé %, C 80,35; H 11,42; O 8,23; trouvé %, C 80,61; H 11,30; O 8,16.

Semicarbazone, $C_{14}H_{25}N_3O$: F 166-167° (éthanol). Calculé %, C 66,89; H 10,02; N 16,72; O 6,37; trouvé %, C 67,26; H 10,00; N 17,04; O 6,12.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{26}N_4O_4$: F 89-90° (éthanol). Calculé %, C 60,94; H 7,00; N 14,97; O 17,09; trouvé %, C 60,65; H 7,07; N 14,90; O 17,45.

p-Isopropylphényl-4 butanone-2 (II). — $C_{13}H_{18}O$: $É_{0,5}$ 90-91°; n_D^{20} 1,5029; d_4^{20} 0,9586; R. M. (calc. 58,64; obs. 58,68); M (théorique 190; exp. 191). Calculé %, C 82,05; H 9,54; O 8,41; trouvé %, C 81,95; H 9,68; O 8,54.

Semicarbazone, $C_{14}H_{21}N_3O$: F 161° (éthanol). Calculé %, C 67,98; H 8,56; N 16,99; O 6,47; trouvé %, C 67,80; H 8,47; N 17,15; O 6,67.

Dinitro-2.4 *phénylhydrazone*, $C_{19}H_{22}N_4O_4$: F 96-97° (éthanol). Calculé %, C 61,60; H 5,99; N 15,13; O 17,28; trouvé %, C 61,37; H 5,94; N 14,83; O 17,75.

Acétyl-2 *p*-isopropylphényl-3 propionate d'éthyle (III). — $C_{16}H_{22}O_3$: $É_{0,2}$ 122°; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 1,015; R. M. (calc. 74,16; obs. 75,43). M (théorique 262; exp. 260). Calculé %, C 73,25; H 8,45; O 18,30; trouvé %, C 73,29; H 8,69; O 17,80.

ACÉTYL-2 (ISOPROPYL-4′ CYCLOHEXÈN-1′ YL-1′)$_3$ PROPIONATE D'ÉTHYLE (V). — $C_{16}H_{26}O_3$: $\acute{E}_{0,2}$ 122°; n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 0,9636; R. M. (calc. 74,95; tr. 76,15); $[\alpha]_D$ — 60°,11; M (théorique 266; exp. 268). Calculé %, C 72,14; H 9,84; O 18,02; trouvé %, C 72,21; H 9,79; O 18,17.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) P. DE MAYO, J. B. STOTHERS et W. TEMPLETON, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 488.

(2) G. T. NIKISHIN, G. V. SOMOV et A. D. PETROV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1961, p. 2065.

(3) W. REUSCH, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1882.

(4) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1115.

(5) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 257.

(6) M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 799.

(7) R. CALAS et E. FRAINNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 241.

(8) E. FRAINNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 792.

(*Chimie appliquée, Institut du Pin, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des dihydro-2.3 furannes par action des oxydes d'alcènes sur les cétones.* Note (*) de MM. **Jean Huet** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

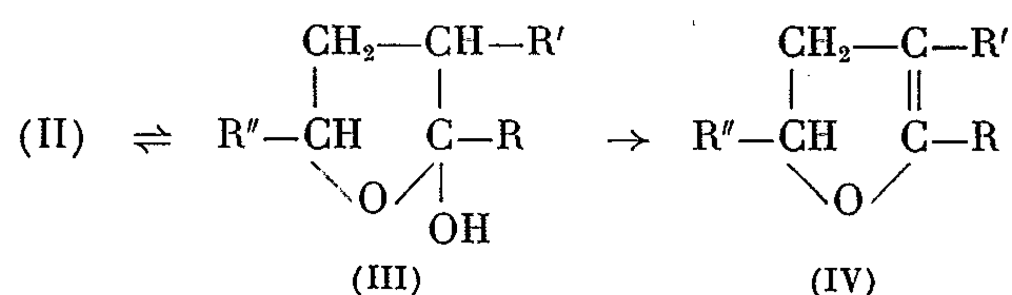
En milieu basique les oxydes d'alcènes se condensent sur les cétones possédant des atomes d'hydrogène mobiles pour donner des γ-cétols. Ces composés peuvent se déshydrater en dihydrofurannes. Avec l'acétylacétone on observe, suivant les conditions opératoires, soit la formation d'un γ-cétol, soit celle de son acétate.

L'action de l'oxyde d'éthylène sur une cétone permet comme l'ont signalé Gault et coll. ([1]), d'obtenir des dérivés hydroxyéthylés (I) :



Ces auteurs ont condensé l'oxyde d'éthylène avec l'acétylacétone et avec la benzylméthylcétone obtenant ainsi l'hydroxyéthyl-3 pentane-dione-2.4 et l'hydroxyéthylbenzylméthylcétone. Dans le cas de la benzyl-méthylcétone en faisant varier le rapport des réactifs on peut obtenir des produits correspondant à l'action de une à sept molécules d'oxyde d'éthylène sur une molécule de benzylméthylcétone. Cherchant à préparer des dihydro-2.3 furannes nous avons condensé suivant une technique voisine les oxydes d'alcènes avec les cétones. On obtient des γ-cétols (II) en équilibre avec les hydroxy-2 tétrahydrofurannes correspondants (III) :





a (R = CH_3, R′ = C_6H_5, R″ = H), *b* (R = R″ = CH_3, R′ = C_6H_5),
c (R = R′ = C_6H_5, R″ = CH_3), *d* (R = CH_3, R′ = R″ = C_6H_5), *e* (R = R′ = R″ = C_6H_5).

Les hydroxy-2 tétrahydrofurannes du type (III) sont peu stables, par distillation on isole uniquement leurs produits de déshydratation les dihydro-2.3 furannes (IV).

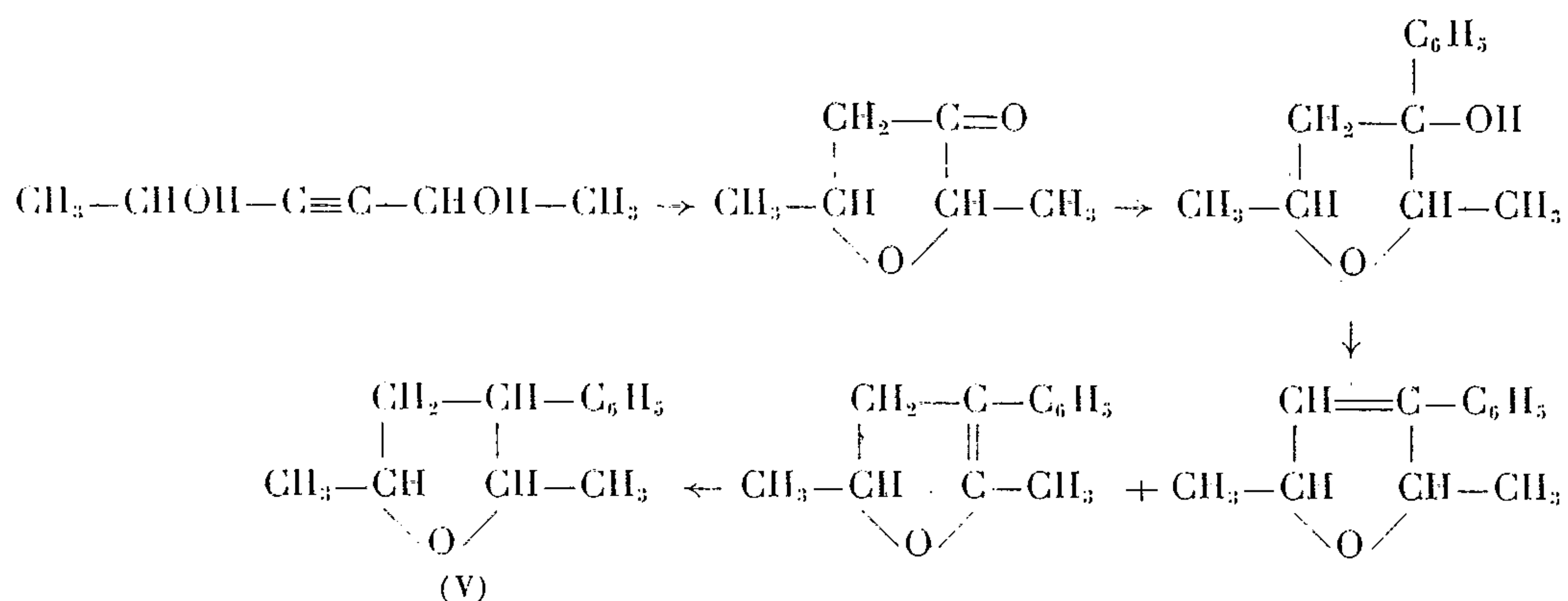
Afin de pouvoir comparer les rendements, nous avons opéré dans des conditions identiques. Après passage à la cétone sodée par l'éthylate de sodium, on ajoute l'oxyde d'alcène, la température étant maintenue à 0°, l'hydrolyse est effectuée quelques heures après. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Oxydes d'alcènes.	Cétones.	Produits de condensation.	Rdt (%).
Oxyde d'éthylène.........	Benzylméthylcétone	(IV *a*)	26
Oxyde de propylène.......	»	(IV *b*)	35
	Benzylphénylcétone	(IV *c*)	13
Oxyde de styrène.........	Benzylméthylcétone	(IV *d*)	40
	Benzylphénylcétone	(II *e*)	11

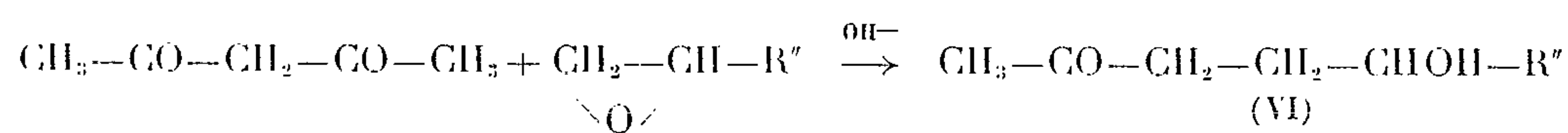
Le dernier essai ne conduit pas au dihydrofuranne (IV *e*), mais au γ-cétol correspondant (II *e*).

Le diméthyl-2.5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne (IV *b*) a été identifié par hydrogénation en diméthyl-2.5 phényl-4 tétrahydrofuranne (V). Nous avons synthétisé (V) suivant la méthode de Yurev [2] à partir du dihydroxy-2.5 hexyne-3 :

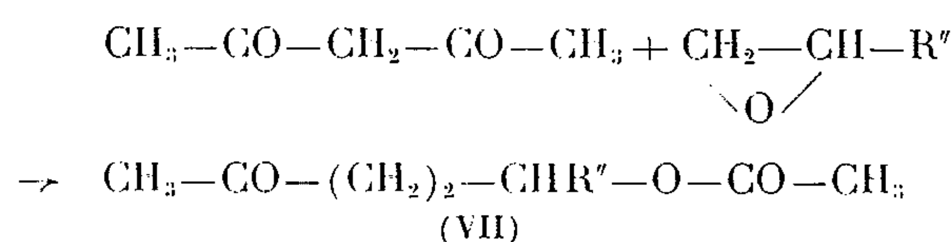


Condensation des oxydes d'alcènes sur l'acétylacétone. — Suivant les conditions expérimentales, nous avons observé la formation de deux produits différents.

A 0° en présence de soude la réaction est accompagnée d'une coupure et l'on obtient directement le γ-cétol (VI) correspondant :



Si la réaction est effectuée à 60° en présence d'un excès d'acétylacétone (100 %) on obtient un produit de transposition (VII) que nous avons identifié comme étant l'acétate du cétol (VI) :



a (R″ = H), *b* (R″ = CH_3), *c* (R″ = C_6H_5).

Les résultats sont exprimés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Oxydes d'alcènes.	Température (°C).	Produits de condensation.	Rdt (%).
Oxyde d'éthylène	0	(VI *a*)	8
	60	(VII *a*)	46
Oxyde de propylène	0	(VI *b*)	21
	60	(VII *b*)	69
Oxyde de styrène	60	(VII *c*)	53

Les γ-cétols (VI) ont été identifiés par leurs constantes physiques et leurs dérivés cristallisés. La structure des acétates des γ-cétols (VII) a été vérifiée, par saponification on obtient les γ-cétols (VI) correspondants.

Hydroxy-4 triphényl-1.2.4 butanone-1 $C_{22}H_{20}O_2$ (II *e*). — F 192° (alcool éthylique).

Méthyl-5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne $C_{11}H_{12}O$ (IV *a*). — $É_{0,6}$ 89°; d_4^{25} 1,066; n_D^{25} 1,5762.

Diméthyl-2.5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne $C_{12}H_{14}O$ (IV *b*). — $É_1$ 91°; d_4^{25} 1,028; n_D^{25} 1,5573.

Méthyl-2 diphényl-4.5 dihydro-2.3 furanne $C_{17}H_{16}O$ (IV*c*). — $É_1$ 150-152°; n_D^{25} 1,5960.

Méthyl-5 diphényl-2.4 dihydro-2.3 furanne $C_{17}H_{16}O$ (IV*d*). — $É_{0,3}$ 130-131°; n_D^{25} 1,6010.

Acétate de l'hydroxy-5 pentanone-2 $C_7H_{12}O_3$ (VII *a*). — $É_{13}$ 100°; d_4^{25} 1,026; n_D^{25} 1,4236; *semicarbazone*, F 124° (alcool éthylique).

Acétate de l'hydroxy-5 hexanone-2 $C_8H_{14}O_3$ (VII *b*). — $É_{16}$ 104°; d_4^{25} 0,995; n_D^{25} 1,4210; *semicarbazone*, F 127° (alcool éthylique).

Acétate de l'hydroxy-5 phényl-5 pentanone-2 $C_{13}H_{16}O_3$ (VII *c*). — $É_{0,3}$ 115°; d_4^{25} 1,086; n_D^{25} 1,5042; *semicarbazone*, F 139-140° (alcool éthylique).

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) H. GAULT, M. SELIM et N. LE CORRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2594.
(2) Y. YUREV, E. ROZANTSEV et B. GRIBOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 3867; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 21033.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'alcoyl-4 et de dialcoyl-4.4' phénylthiobenzène et de quelques dérivés*. Note (*) de MM. **Louis Petit** et **Michel Dursin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir mis au point la préparation du phénylthiobenzène, nous avons étudié la réaction de Friedel et Craft et la condensation de son dérivé N-chloroacétylé sur la morpholine et la pipéridine. Cette étude a fourni des composés susceptibles de présenter un intérêt pharmacologique.

Connaissant, d'une part les propriétés pharmacologiques des dérivés du phénylthiobenzène et sachant, d'autre part que l'amidification des amines aromatiques par le reste aminoacétyl, —CO—CH_2—NRR', tend à conférer à la molécule une activité anesthésique locale, il nous a paru intéressant d'étudier la réaction de Friedel et Craft et d'associer ces deux radicaux dans une même molécule. Ainsi avons-nous été amenés à préparer un certain nombre de dérivés cétoniques en position 4 et de dérivés dicétoniques en position 4 et 4' et deux dérivés N-(aminoacétylés) de l'amino-4 phénylthiobenzène. Ce dernier est obtenu dans de bonnes conditions par réduction du dérivé nitré correspondant, lui-même préparé avec de bons rendements par action du *p*-bromonitrobenzène sur le sel de potassium du thiophénol. Le tableau suivant résume l'ensemble des réactions mises en jeu :

1. Alcoyl-4 Phénylthiobenzène (IV). — *a. Phénylthiobenzène* (I). — Il est obtenu suivant un mode opératoire analogue à celui utilisé par l'un de nous ([1]) pour l'obtention du phénoxybenzène. Liquide jaune clair, $É_3$ 115°; n_D^{23} 1,6330; Rdt 75 %. Analyse : $C_{12}H_{10}S$, calculé %, C 77,36; H 5,41; S 17,21; trouvé %, C 77,30; H 5,22; S 17,21.

b. Dérivé acétylé (IV *a*, R = CH_3). — Cristaux incolores (éthanol à 50°), F 67° [Lit. ([2]) F 68°]. Analyse : $C_{14}H_{12}OS$, calculé %, C 73,65; H 5,30; S 14,04; trouvé %, C 74,61; H 5,25; S 14,14.

— *Oxime* : Cristaux incolores (éthanol à 50°), F 93°. Analyse : $C_{14}H_{13}ONS$, calculé %, C 69,11; H 5,38; N 5,75; trouvé %, C 69,21; H 5,38; N 5,92.

— *Acide p-phénylthiobenzoïque* (V) : Paillettes incolores (méthanol à 50°), F 175°; Rdt 70 %. Analyse : $C_{13}H_{10}O_2S$, calculé %, C 66,02; H 4,61; S 14,69; trouvé %, C 66,00; H 4,59; S 14,70.

— *p-phénylthiobenzoate d'éthyle* (VI) : Liquide jaune clair, $É_1$ 163°; n_D^{23} 1,6085; Rdt 85 %. Analyse : $C_{15}H_{14}O_2S$, calculé %, C 69,75; H 5,46; S 12,42; trouvé %, C 69,76; H 5,46; S 12,38.

— *Hydrazide* (VII) : Aiguilles incolores (cyclohexane), F 97°; Rdt 85 %. Analyse : $C_{13}H_{12}ON_2S$, calculé %, C 63,91; H 4,95; N 11,47; trouvé %, C 63,88; H 5,12; N 11,42.

c. Dérivé butyroylé (IV *b*, R = *n*-C_3H_7) : Liquide jaune clair sirupeux, $É_{30}$ 250°; n_D^{23} 1,6211; Rdt 60 %. Analyse : $C_{16}H_{16}OS$, calculé %, C 74,97; H 6,29; S 12,51; trouvé %, C 74,86; H 6,16; S 12,48.

— *Oxime* : Cristaux blancs (éthanol 50°), F 86°. Analyse : $C_{16}H_{17}ONS$, calculé %, C 70,81 ; H 6,31 ; N 5,16 ; trouvé %, C 71,00 ; H 6,27 ; N 5,23.

d. Dérivé isobutyroylé (IV *c*, R = iso-C_3H_7). — Liquide jaune clair sirupeux, $É_{35}$ 245° ; n_D^{23} 1,6196 ; Rdt 80 %. Analyse : $C_{16}H_{16}OS$, calculé %, C 74,97 ; H 6,29 ; S 12,51 ; trouvé %, C 74,89 ; H 6,26 ; S 12,59.

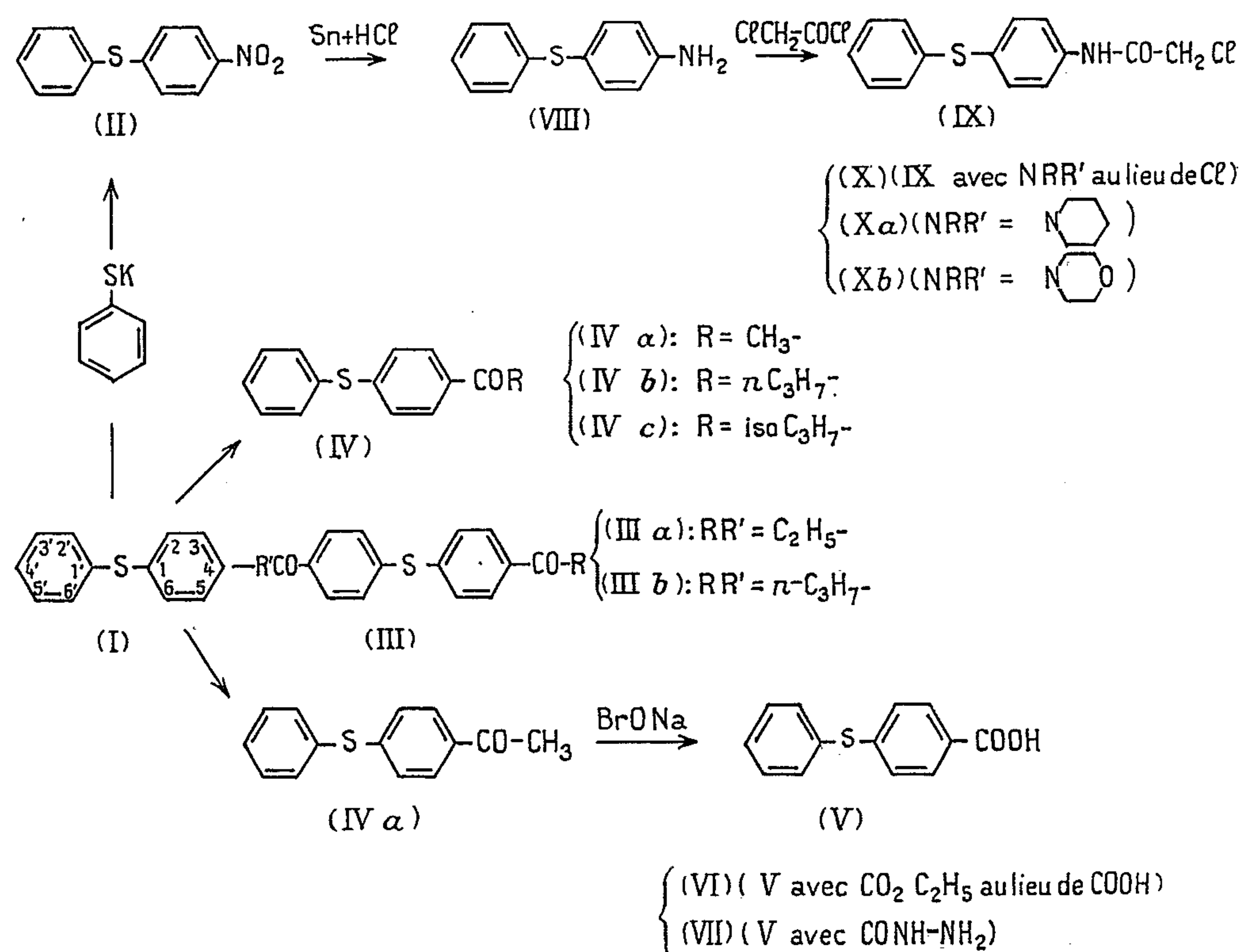
— *Oxime* : Cristaux incolores (éthanol 50°), F 95°. Analyse : $C_{16}H_{17}ONS$, calculé %, C 70,81 ; H 6,31 ; N 5,16 ; trouvé %, C 70,98 ; H 6,08 ; N 5,19.

2. Dialcoyl-4.4′ phénylthiobenzène (III). — *a. Dérivé dipropionylé* (III *a*, R, R′ = C_2H_5). — Le monodérivé n'a pas été obtenu. Paillettes incolores (éthanol à 95°), F 131° ; Rdt 70 %. Analyse : $C_{18}H_{18}O_2S$, calculé %, C 72,44 ; H 6,08 ; S 10,74 ; trouvé %, C 72,48 ; H 6,10 ; S 10,91.

— *Dioxime* : Cristaux incolores (éthanol à 50°), F 160°. Analyse : $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, calculé %, C 65,85 ; H 6,14 ; N 8,53 ; trouvé %, C 65,80 ; H 6,04 ; N 8,67.

b. Dérivé dibutyroylé (III *b*, R, R′ = *n*-C_3H_7). — Paillettes incolores (éthanol à 95°), F 98° ; Rdt 68 %. Analyse : $C_{20}H_{22}O_2S$, calculé %, C 73,59 ; H 6,79 ; S 9,83 ; trouvé %, C 73,50 ; H 6,75 ; N 9,69.

— *Dioxime* : Cristeaux incolores (éthanol à 50°), F 130°. Analyse : $C_{20}H_{24}O_2N_2S$, calculé %, C 67,37 ; H 6,79 ; N 7,86 ; trouvé %, C 67,46 ; H 6,75 ; N 7,59.



3. DÉRIVÉS N-AMINOACÉTYLÉS (X). — *a. Nitro-4 phénylthiobenzène* (II). — Il est obtenu selon le mode H. Gilman et H. S. Broadbent [3], cristaux jaunes (éthanol à 50°), F 55°; Rdt 95 %.

b. Amino-4 phénylthiobenzène (VIII). — L'amine est obtenue avec un rendement de 65 % en réduisant le dérivé nitré correspondant par Sn+HCl, suivant le mode opératoire utilisé par H. Gilman et coll. [3]. Cristaux incolores (éthanol à 70°), F 95.

c. (Chloracétylamino)-4 phénylthiobenzène (IX). — Il est préparé par action du chlorure d'acétyle sur l'amine (VIII) suivant la méthode utilisée par G. Tsatas et coll. [4]. Aiguilles incolores (éthanol à 50°), F 115°; Rdt 90 %. Analyse : $C_{14}H_{12}ONSCl$, calculé %, C 60,52; H 4,36; Cl 12,76; trouvé %, C 60,68; H 4,22; Cl 12,75.

d. Dérivés N-*(aminoacétylés)* (X) [5]. — Ils sont obtenus avec de bons rendements en chauffant au bain-marie pendant 30 mn une solution de (chloracétylamino)-4 phénylthiobenzène (IX) (1 g) dans un excès d'amine (4-5 ml). Le mélange réactionnel refroidi est versé dans de l'eau et abandonné pendant 1 h au repos. L'amine qui précipite, d'abord visqueuse, est essorée après solidification, lavé à l'eau et recristallisée dans le solvant approprié.

— *(Pipéridinoacétyl) amino-4 phénylthiobenzène* (X *a*) : Cristaux incolores (éthanol à 50°), F 84°; Rdt 80 %. Analyse : $C_{19}H_{22}ON_2S$, calculé %, C 69,91; H 6,79; N 8,58; S 9,83; trouvé %, C 69,94; H 6,55; N 8,40; S 10,05.

— *(Morpholinoacétyl) amino-4 phénylthiobenzène* (X *b*) : Paillettes incolores (cyclohexane), F 106-107°; Rdt 70 %. Analyse : $C_{18}H_{21}O_2N_2S$, calculé %, C 65,63; H 6,42; N 8,51; S 9,73; trouvé %, C 65,76; H 6,29; N 8,62; S 9,69.

(*) Séance du 20 avril 1964.

[1] L. PETIT, Doctorat en Sciences, 1961.

[2] J. W. CORSE, R. G. JONES, Q. F. SOPER, C. W. WHITEHEAD et O. K. BEHRENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2837.

[3] H. GILMAN et H. S. BROADBENT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2053.

[4] G. TSTATAS et G. GUIOCA-DEDOPOULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 278.

[5] R. QUELET, E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et P. CATSOULACOS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 169.

(Laboratoire de Chimie, Hôpital Fernand-Widal, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris, 10e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés* N-*aminoacétylés dérivant de l'amino-4 nitro-4' diphénylsulfone.* Note (*) de Mme **Raymonde Dran** et M. **Panayotis Catsoulacos**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ce travail porte sur la préparation de dérivés N-aminoacétylés secondaires et tertiaires de la nitro-4' amino-4 diphénylsulfone.

Les chlorhydrates des amines secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires étudiés sont des produits solubles dans l'eau et par suite susceptibles d'être aisément expérimentés au point de vue pharmacologique.

1. N-*chloroacétyl amino-4 nitro-4' diphénylsulfone.* — *a.* L'amino-4 nitro-4' diphénylsulfone a été préparée à partir du nitro-4' amino-4 diphénylsulfure par oxydation au permanganate de sodium ([1]).

b. Pour préparer le composé chloracétylé, nous avons utilisé la méthode mise au point par G. Tsatsas et C. Sandris pour la chloracétylation des amines ([2]).

41,59 g d'amino-4 nitro-4' diphénylsulfone sont dissous dans 300 ml d'acide acétique pur. On agite le mélange et l'agitation est maintenue jusqu'à la filtration. On ajoute 20 g de chlorure de chloracétyle en 15 mn; le produit précipite. On ajoute encore 150 ml d'acide acétique et après 1 h, on dilue avec 500 ml d'eau; on attend 30 mn. On filtre le précipité, on le lave plusieurs fois à l'eau, on le sèche sous vide. Rdt 98 %; F 200°.

Analyse : $C_{14}H_{11}O_5N_2SCl$, calculé %, C 47,39; H 3,10; N 7,89; trouvé %, C 47,70; H 4,14; N 8,10.

La nitro-4' chloracétyl amino-4 diphénylsulfone a été préparée par P. Pöhls et R. Behnish ([3]), soit directement à partir de la nitro-4' amino-4 diphénylsulfone par action du chlorure de chloracétyle en milieu acétonique, soit à partir du nitro-4' amino-4 diphénylsulfure, également par l'action du chlorure de chloracétyle dans l'acétone, suivie d'une oxydation à l'eau oxygénée. Dans le premier cas, le produit obtenu fond à 186°; dans le second cas, à 192° d'après les auteurs.

2. *Dérivés* N-*aminoacétylés de l'amino-4 nitro-4' diphénylsulfone.* — Les amines utilisées dans ce travail sont les diméthylamine, diéthylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine, isopropylamine, morpholine, pipéridine.

Dans 50 ml d'éthanol absolu, on ajoute 0,01 mole de chloracétyl-amino-4 nitro-4' diphénylsulfone en suspension et 0,03 moles d'amine.

Le mélange est porté à l'ébullition pendant 2 h. Au refroidissement, le produit N-aminoacétylé précipite. Si la précipitation ne se fait pas, on chasse sous vide une partie d'alcool et l'on ajoute une solution saturée de $NaHCO_3$. On filtre, on lave à l'eau et l'on recristallise dans l'éthanol.

TABLEAU I.

$$O_2N-C_6H_4(4')-SO_2-C_6H_4(1)-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-R$$

R.	Formules.	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
$-N(CH_3)_2$	$C_{16}H_{17}N_3O_5S$	129	70	52,89	4,72	11,57	53,21	4,91	11,73
$-N(C_2H_5)_2$	$C_{18}H_{21}N_3O_5S$	103	83	55,22	5,41	10,74	54,88	5,98	11,0
$-HN-(CH_2)_2CH_3$	$C_{17}H_{19}N_3O_5S$	139	81	54,11	5,08	11,14	54,93	4,60	10,91
$-NH-(CH_2)_3CH_3$	$C_{18}H_{21}N_3O_5S$	148	90	55,22	5,41	10,74	55,10	5,17	10,73
$-NH-CH(CH_3)_2$	$C_{17}H_{19}N_3O_5S$	140	91	54,11	5,08	11,14	54,29	5,25	10,60
$-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle O$	$C_{18}H_{19}N_3O_6S$	184	80	53,33	4,73	10,37	53,03	4,99	10,83
$-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$	$C_{19}H_{21}N_3O_5S$	176-177	88	56,28	5,25	10,42	55,98	4,99	10,22

TABLEAU II.

R.	Chlorhydrates. Formules.	F (°C).	Analyse. Calculé % Cl.	Trouvé % Cl.	Iodométhylates. Formules.	F (°C).	Analyse. Calculé % N.	Trouvé % N.
$-N(CH_3)_2$	$C_{16}H_{18}N_3O_5SCl$	253	8,96	9,16	$C_{17}H_{20}N_3O_5SI$	206	8,32	8,55
$-N(C_2H_5)_2$	$C_{18}H_{22}N_3O_5SCl$	221	8,28	7,90	$C_{19}H_{24}N_3O_5SI$	164	7,88	7,69
$-NH(CH_2)_2CH_3$	$C_{17}H_{20}N_3O_5SCl$	228-229	8,56	8,53	-	-	-	-
$-NH(CH_2)_3CH_3$	$C_{18}H_{22}N_3O_5SCl$	253	8,28	8,10	-	-	-	-
$-NH-CH-(CH_3)_2$	$C_{17}H_{20}N_3O_5SCl$	254-255	8,56	8,20	-	-	-	-
$-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle O$	$C_{18}H_{20}N_3O_6SCl$	226	8,02	7,9	$C_{19}H_{22}N_3O_6SI$	199-200	7,67	7,62
$-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$	$C_{19}H_{22}N_3O_5SCl$	244-245	8.06	7,84	$C_{20}H_{24}N_3O_5SI$	231-232	7,70	8,02

3. *Chlorhydrates des* (N-*amino acétyl*) *amino*-4 *nitro*-4′ *diphénylsulfones.* — Les amines sont dissoutes dans le minimum d'éthanol absolu. La solution est filtrée et l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. Le sel de l'amine précipite. Si le sel ne précipite pas, on ajoute de l'éther anhydre. Cristaux blancs, solubles dans l'eau.

4. *Iodométhylates.* — Les bases tertiaires sont dissoutes dans l'éthanol absolu. La solution est filtrée, et l'on ajoute un excès d'iodure de méthyle

(2 moles CH_3I). Le mélange est porté à l'ébullition pendant 2 h. Après refroidissement, le sel précipite. S'il y a lieu, on facilite la précipitation en ajoutant de l'éther anhydre.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. A. H. BUTTLE et coll., *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1101.

(2) G. TSÁTSAS et C. SANDRIS, *Prakt. Akad. Athenon*, 35, 1960, p. 372-378.

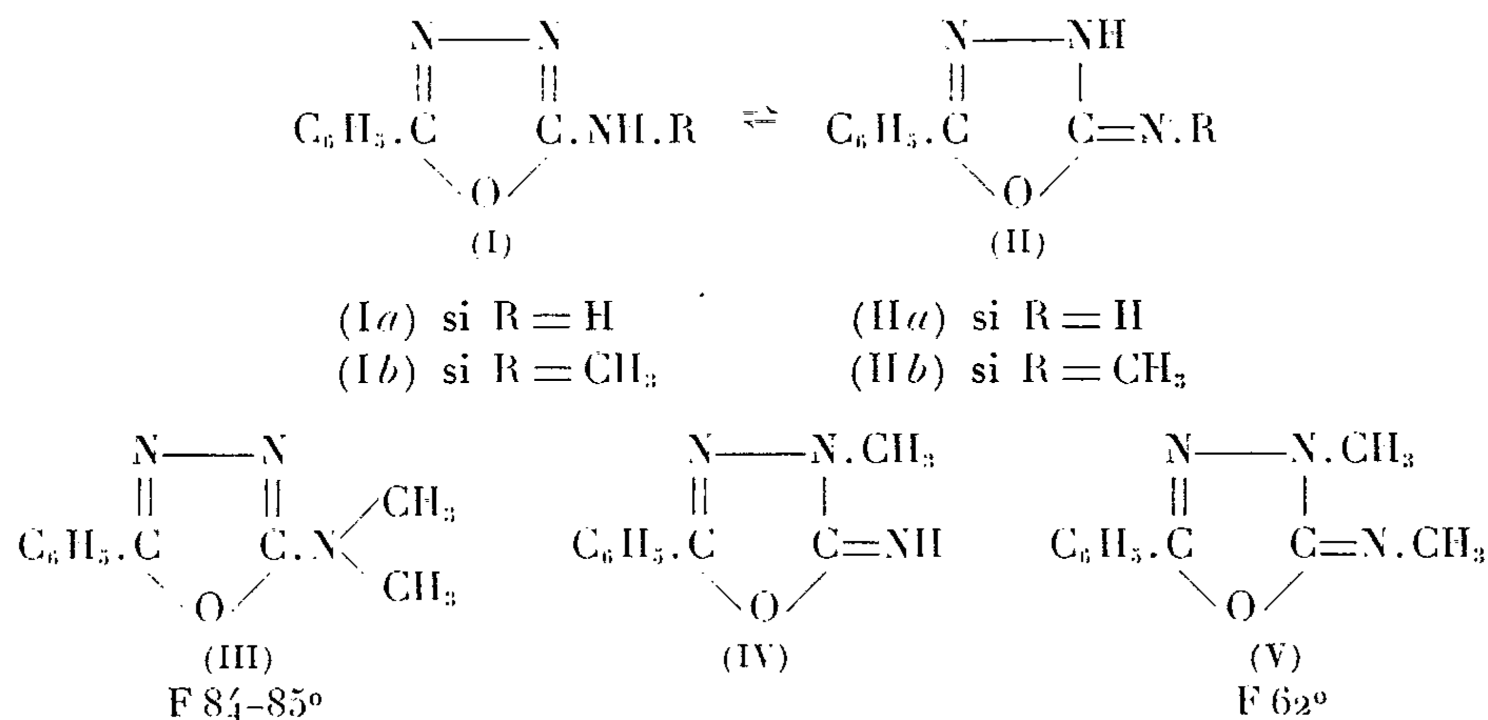
(3) Farbenfabriken Bayer A. G. (Paul Pöhls et Robert Behnisch inventors), Ger. 895, 600 (Cl. 120, 2303).

(*Faculté des Sciences, Chimie organique II,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

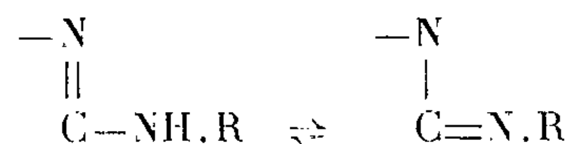
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 oxadiazoles-1.3.4 ⇌ phényl-5 imino-2 ou méthyl-imino-2 Δ_4-oxadiazolines-1.3.4.* Note (*) de MM. **Henry Najer, Jacques Menin** et **Jean-François Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent les spectres ultraviolets, infrarouges et de fluorescence ainsi que les pK_a du phényl-5 diméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) d'une part et des phényl-5 méthyl-3 imino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV) et phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (V) d'autre part à ceux des phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 oxadiazoles-1.3.4 (I) ⇌ (II). Ils constatent que, dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II), la forme amino-2 oxadiazole-1.3.4 (I) est prédominante.

Récemment Werber et Maggio ([1]), en se basant sur des observations chimiques, ont formulé l'hypothèse que les phényl-5 amino-2 ou méthylamino-2 oxadiazoles-1.3.4 (I) existent sous la forme d'un équilibre tautomère entre la forme amino-2 oxadiazole-1.3.4 (I) et la forme imino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (II). Stollé et Fehrenbach ([2]) et Hoggarth ([3]), qui ont respectivement préparé pour la première fois les composés (I *a*) et (I *b*), ainsi que les divers auteurs qui les ont synthétisés après eux, leur ont attribué arbitrairement la structure amino (I).



Dans le cadre de nos recherches sur la prototropie amino ⇌ imino :



en série hétérocyclique [([4]), ([5]), ([6])], nous nous sommes proposé dans la présente Note de déterminer la forme tautomère prédominante dans l'équilibre (I) ⇌ (II).

Dans ce but nous avons synthétisé trois composés modèles, dont la structure est irréfutable : le phényl-5 diméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III),

obtenu en cyclisant, par la méthode de Gibson ([7]), la diméthyl-4.4 semicarbazone du benzaldéhyde à l'aide du brome en milieu acétique; la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (V), préparée en

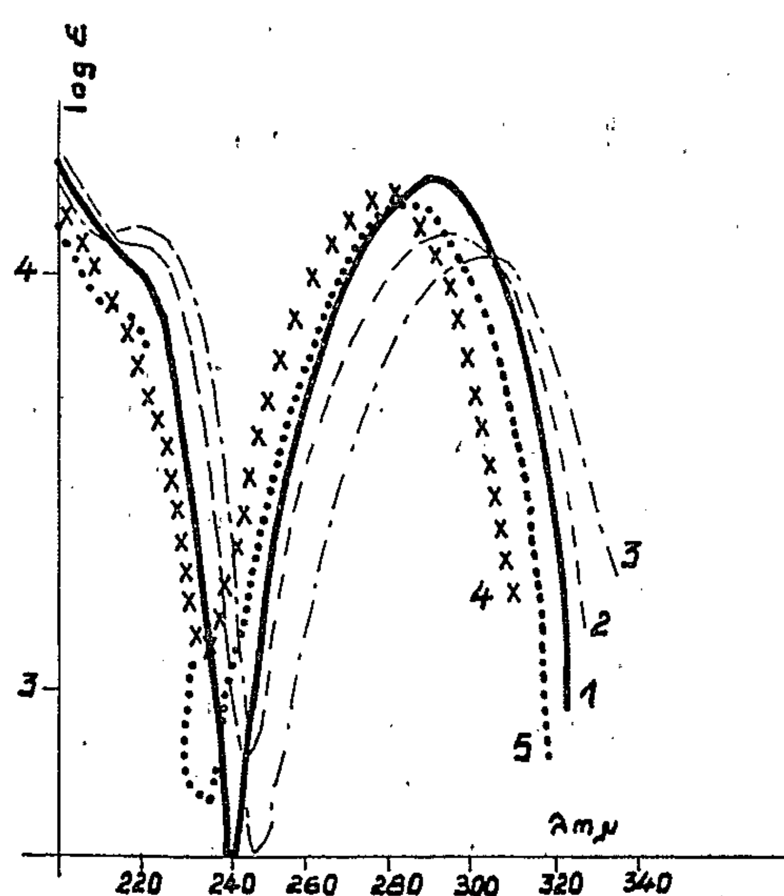


Fig. 1. — Spectres ultraviolets.

———— 1 : phényl-5 diméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4.
— — — 2 : phényl-5 méthyl-3 imino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4.
—·—·— 3 : phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4.
× × × × 4 : phényl-5 amino-2 oxadiazole-1.3.4.
·········· 5 : phényl-5 méthylamino-2 oxadiazole-1.3.4.

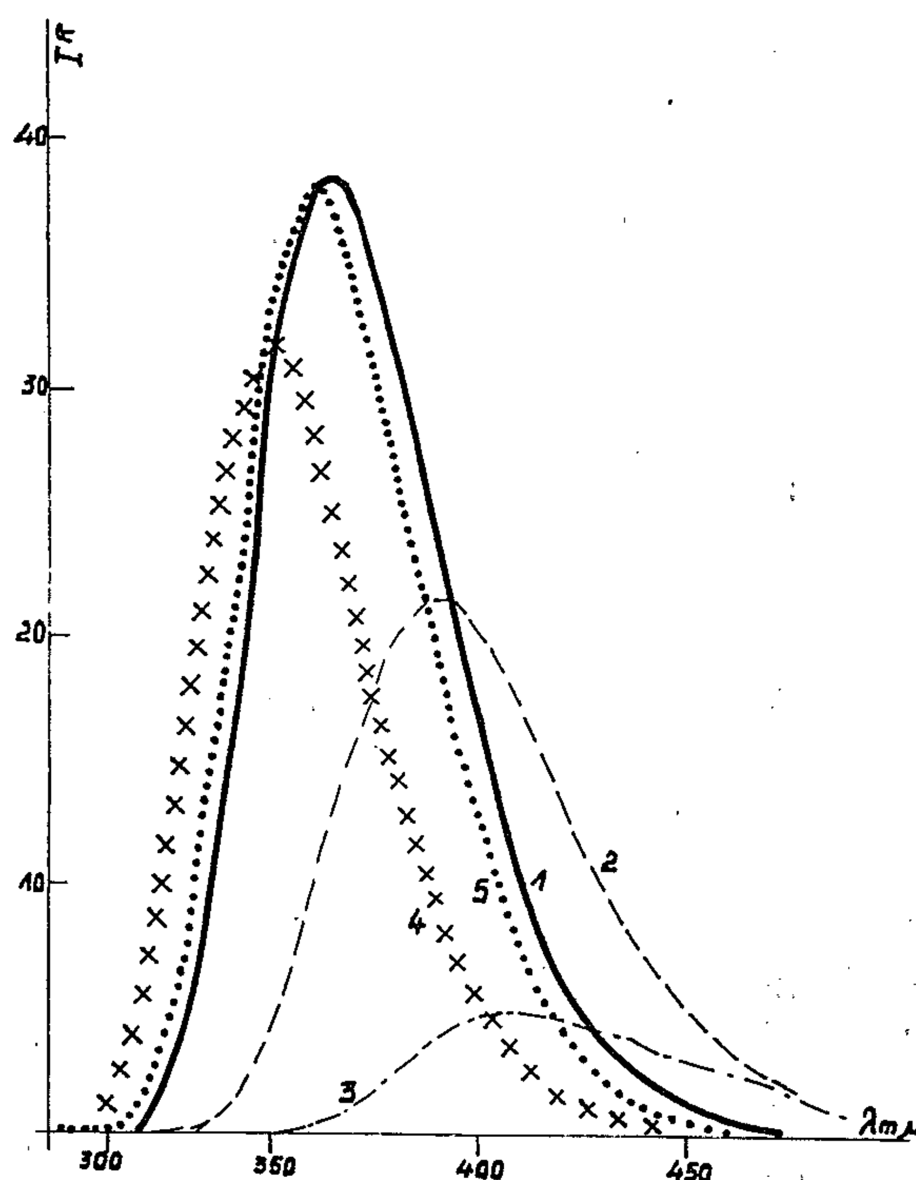


Fig. 2. — Spectres de fluorescence (*même légende que fig.* 1).

chauffant pendant quelques heures dans l'alcool à 115° en tube scellé le composé (I *b*) ⇌ (II *b*) avec un excès d'iodure de méthyle; la phényl-5 méthyl-3 imino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV) seule déjà décrite ([3]).

La comparaison des maximums d'absorption dans l'ultraviolet ([8]), déterminés dans l'éthanol, des composés (I *a*) ⇌ (II *a*) (λ_{max} = 277 mμ), (I *b*) ⇌ (II *b*) (λ_{max} = 283 mμ), à ceux des composés (III) (λ_{max} = 290 mμ), (IV) (λ_{max} = 293 mμ) et (V) (λ_{max} = 302 mμ) laisse présumer que, dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II), la forme (I) prédomine. En effet, on observe un déplacement bathochrome de 6 mμ quand on passe de (I *a*) ⇌ (II*a*) à (I *b*) ⇌ (II *b*), puis de 7 mμ quand on passe de (I *b*) ⇌ (II *b*) au composé (III), alors que ce déplacement est de 16 mμ quand on passe du composé (I *a*) ⇌ (II *a*) au composé (IV), et de 19 mμ quand on passe de (I *b*) ⇌ (II *b*) au composé (V) ([9]).

Nous retrouvons ce parallélisme d'une manière plus nette dans la comparaison des maximums de fluorescence ([10]) des mêmes substances, déterminés dans le méthanol. Les composés (IV) et (V) (de type imino) possèdent un maximum de fluorescence, à respectivement 390 et 410 mμ, alors que les maximums des composés (III) (de type amino), (I *b*) ⇌ (II *b*) et (I *a*) ⇌ (II *a*) se situent respectivement à 365, 360 et 350 mμ. Il serait fort étonnant, si l'on admet la forme imino (II) pour les composés (I *a*) ⇌ (II *a*) et (I *b*) ⇌ (II *b*), que le passage de ces derniers à leurs homologues supérieurs monométhylés, c'est-à-dire (IV) et (V), détermine des déplacements respectifs de 40 et 50 mμ. Il est par contre plus logique de leur attribuer une structure amino (I) en observant l'effet bathochrome croissant 350 mμ (I *a*), 360 mμ (I *b*) et 365 mμ (III), caractéristique de la substitution des hydrogènes d'un groupe NH_2 par des radicaux méthyle.

La présence dans le spectre infrarouge du composé (I *a*) ⇌ (II *a*) en phase solide, d'une double bande amine primaire (3 280-3 260 cm^{-1}) et (3 100 cm^{-1}), ainsi que le notable abaissement de la vibration de valence C=N entraîné par la conjugaison des doubles liaisons dans les composés (I *a*) ⇌ (II *a*) (1640 cm^{-1}), (I *b*) ⇌ (II *b*) (1630-1610 cm^{-1}) et (III) (1630-1620 cm^{-1}) par rapport aux composés (IV) (1680 cm^{-1}) et (V) (1710 cm^{-1}), dont les doubles liaisons ne sont pas conjuguées, sont aussi en parfaite harmonie avec une structure amino.

Enfin, la comparaison des pK_a, déterminés par potentiométrie dans l'alcool à 50 % en poids en présence de ClLi à 25°, des composés (III), (I *a*) ⇌ (II *a*) et (I *b*) ⇌ (II *b*), dont les valeurs sont comprises entre 2,3 et 2,7 ([11]), à ceux des composés (IV) (pK_a = 6,31) et (V) (pK_a = 6,38), déterminés dans les mêmes conditions, vient appuyer les considérations précédentes.

Nous pouvons donc affirmer que, dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II), la forme amino (I) prédomine, tant dans le solide, que dans l'alcool et les solvants de plus grande polarité.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. Werber et F. Maggio, *Ann. Chim.* (Italie), 52, 1962, p. 747.

(2) R. Stollé et K. Fehrenbach, *J. prak. Chem.*, 122, 1929, p. 289.

(3) E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1918.

(4) H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin et J. Loiseau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.

(5) H. Najer, R. Giudicelli et J. Menin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2591.

(6) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.

(7) M. S. Gibson, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1377.

(8) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman DK 1 », dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur, à la concentration de 0,05 mg/ml.

(9) La détermination des spectres ultraviolets des cinq composés dans l'acide chlorhydrique 0,1 N, montre qu'ils se protonisent sous une même forme.

(10) Les spectres de fluorescence ont été déterminés dans des cuvettes en quartz à quatre faces transparentes de 1 cm d'épaisseur, la concentration des solutions des cinq composés étant de 1 μg/ml, à l'aide d'un spectromètre « Aminco-Bowman » à double monochromateur (type à réseaux), la source lumineuse étant constituée par une lampe xénon type XBO-150 W, la longueur d'onde d'excitation choisie se situant entre 295 et 320 mμ. Le détecteur est un photomultiplicateur IP 28 de la R. C. A., qui est couplé avec un enregistreur « Houston Instrument Corp. » type HR-96 X-Y. L'intensité relative, I_R, portée en ordonnée, est le produit du pour-cent de transmission par la sensibilité du photomètre.

(11) La faible basicité de ces trois composés ne nous permet pas, par des mesures potentiométriques, de donner avec plus de précision leurs pK_a. Cependant les valeurs mentionnées s'écartent suffisamment des pK_a de (IV) et (V) pour être démonstratives.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études dans la série de l'homochromanne : Homochromanone-5, Δ_{4-5}-homochromène et dérivés.* Note (*) de MM. **Guy Fontaine** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Georges Champetier.

Dann et Dietrich (1) ont montré que les acides γ-aryloxybutyriques parasubstitués, traités par l'acide fluorhydrique ou l'acide polyphosphorique (PPA), conduisent aux homochromanones substituées en -6; lorsque la position para est libre dans l'acide de départ, les auteurs obtiennent des polymères. En traitant l'acide phénoxy-4 butyrique par le PPA dans les conditions décrites, nous avons essentiellement isolé l'anhydride; par contre, l'utilisation du xylène comme solvant permet d'obtenir l'homochromanone-5 (II) avec un rendement de 75 %. Le chlorure de l'acide phénoxybutyrique conduit également à la cétone (II), sous l'action du tétrachlorure d'étain dans le tétrachlorure de carbone, mais le rendement est seulement de 15 %. É_2 106°; $n_D^{21,5}$ 1,565; $d_4^{21,5}$ 1,155; R. M., exp. 45,68; calc. 44,24. Analyse : $C_{10}H_{10}O_2$, calculé %, C 74,07; H 6,17; trouvé %, C 74,49; H 6,03. 2.4-dinitrophénylhydrazone, F 242°; N %, calculé 16,37; trouvé 16,52.

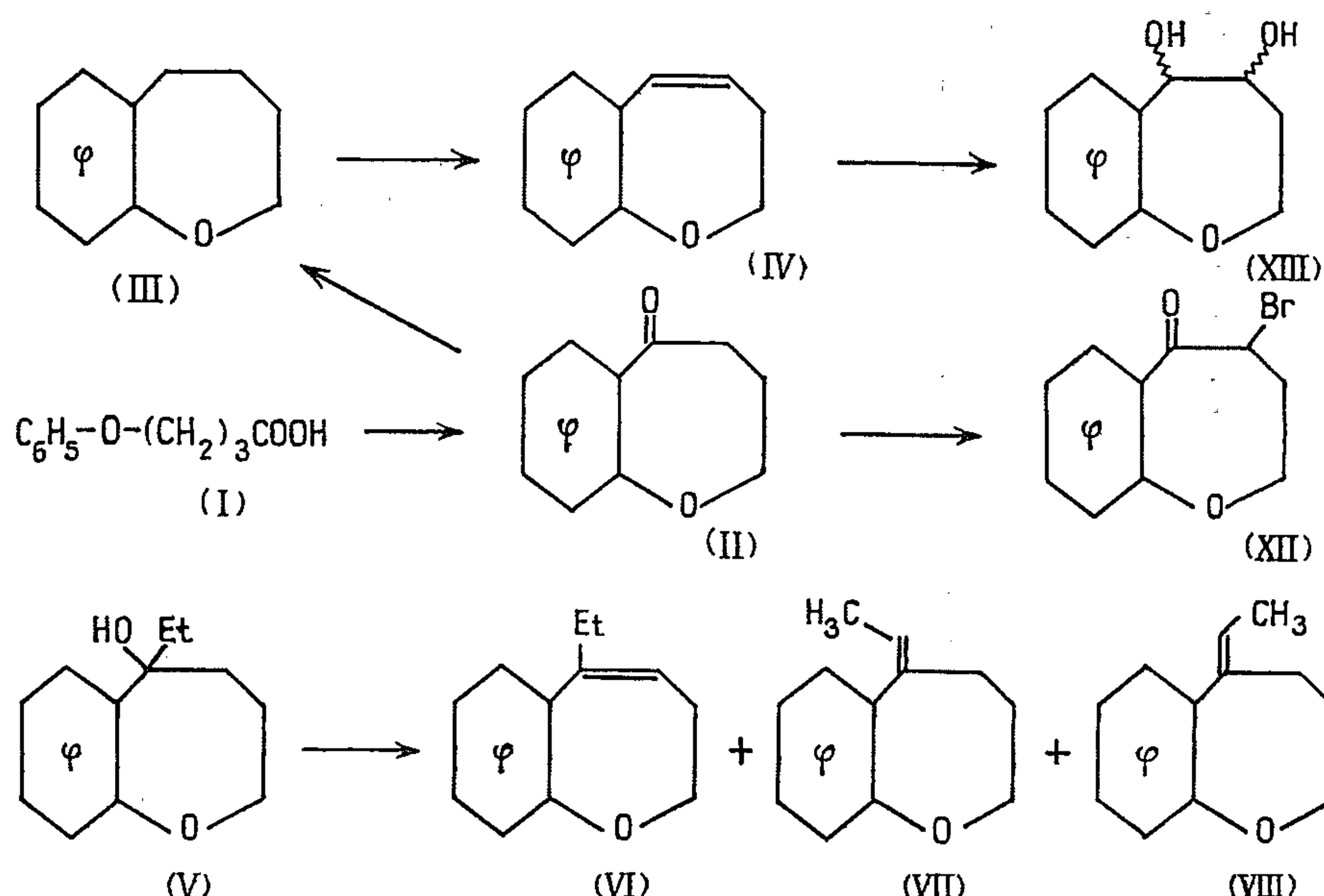
La réduction de (II) par l'isopropylate d'aluminium conduit à l'homochromanol-5 (III), F 75-76°; Rdt 97 %. Calculé %, C 73,17; H 7,32; trouvé %, C 73,30; H 7,50. L'alcool (III) se déshydrate très facilement en présence d'acide paratoluènesulfonique : le Δ_{4-5}-homochromène obtenu (IV) se révèle être pur en chromatographie de vapeurs, sa structure est confirmée par les spectres infrarouge (I. R.) et de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.). É_{18} 113-114°; $n_D^{23,5}$ 1,5877; $d_4^{23,5}$ 1,076; R. M., calc. 43,76; exp. 45,63; Rdt 81 %. Analyse : $C_{10}H_{10}O$, calculé %, C 82,19; H 6,85; trouvé %, C 82,31; H 6,83.

L'intérêt de la méthode est qu'elle conduit au Δ_4-homochromène pur. Schweizer et Schepers (2) ont préparé ce produit par condensation de la triphénylphosphine avec l'éther 3-bromopropylique de l'aldéhyde salicylique : le traitement du bromure de phosphonium résultant par une base conduit à un mélange de l'homochromène (8 %) et de méthyl-2 Δ_3-chromène (87 %), qui sont séparés par chromatographie préparative. Nous n'avons pas décelé de méthyl-2 chromène dans nos produits. Le spectre de R. M. N. est en accord avec celui indiqué par Schweizer et Schepers : H aromatiques, 3,03τ; H en -4, 4,15τ; H en -5, 3,71τ; H en -2, 5,82τ et H en -3, 7,4τ. Spectre I. R. : $\nu_{(C=C)}$ 1634 cm^{-1}.

Le bromure d'éthylmagnésium réagit normalement sur l'homochromanone-5 pour donner l'éthyl-5 homochromanol-5 (V), F 69°. Analyse : $C_{12}H_{16}O_2$, calculé %, C 75,00; H 8,33; trouvé %, C 74,53; H 7,99. La déshydratation de (V) par l'acide paratoluènesulfonique pouvait, *a priori*,

conduire à trois isomères : l'éthyl-5 Δ_4-homochromène (VI) et les éthylidène-5 homochromannes *cis* (VII) et *trans* (VIII). En fait, la chromatographie de vapeurs indique qu'on obtient les trois produits, l'un d'eux constituant 50 % du mélange. Le spectre de R. M. N. permet de lui attribuer la structure (VI). Les composés (VII) et (VIII) sont en quantité à peu près égale; en R. M. N., leurs groupes —CH_3 donnent des doublets et celui de (VI) un triplet. Rdt global 80 %; $É_{19}$ 134-135°.

Une hypothèse de travail, pour les études de conformation en cours, est que, si l'on admet que le carbonyle de l'homochromanone-5 est dans le plan du cycle aromatique, l'action d'un magnésien conduit à un alcool dont le —OH est, soit presque perpendiculaire au plan du cycle aromatique (V*a*),



soit dans ce plan (V*e*). Seul (V*a*) a un hydrogène en *trans* sur le carbone-4 par rapport à —OH; (V*e*) conduirait à (VII) et (VIII).

L'hydrogénation sur palladium du mélange (VI), (VII), (VIII) conduit à l'éthyl-5 homochromanne (IX), pur en chromatographie de vapeurs. $É_{12}$ 112°; n_D^{22} 1,5287. Analyse : $C_{12}H_{16}O$: calculé %, C 81,81; H 9,09; trouvé %, C 82,29; H 8,76. L'étude des spectres I. R. et R. M. N. confirme l'ensemble des résultats.

Conduite dans les mêmes conditions, l'hydrogénation de Δ_4-homochromène fournit, quantitativement, l'homochromanne, identique à celui préparé par Cagniant ([3]). $É_{18}$ 102°; n_D^{21} 1,5398. Cagniant indique $n_D^{20,5}$ 1,5412. Analyse : calculé %, C 81,08; H 8,11; trouvé %, C 81,44; H 8,07.

La bromo-4 homochromanone-5 (XII) s'obtient très facilement par action du brome dans l'éther ([4]) sur (II). Rdt 89 %. $É_2$ 150°; $n_D^{22,5}$ 1,5894. Analyse : $C_{10}H_9O_2Br$, calculé %, C 49,79; H 3,73; trouvé %, C 49,63;

H 3,86. L'action de la pipéridine sur (XII) n'a pas encore permis d'accéder à l'homochromone attendue, bien que le brome soit éliminé.

Le Δ_4-homochromène, traité par l'acide performique ([5]) conduit à un homochromanne diol-4.5 (XIII), F 138°, identifié par analyse, spectres I. R. et R. M. N., dont la conformation des hydroxyles est à l'étude.

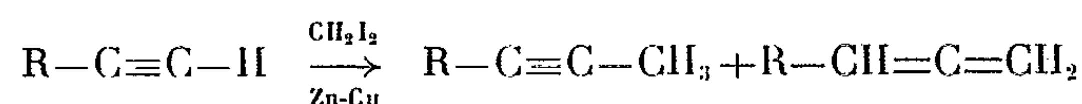
(*) Séance du 20 avril 1964.
(1) O. Dann et W. Dietrich, *Ann. Chem.*, 581, 1954, p. 38.
(2) E. E. Schweitzer et R. Schepers, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 979.
(3) P. Cagniant, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 889.
(4) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 329.
(5) H. Rivière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 100.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre sur les carbures acétyléniques vrais : cas des diynes et influence de la nature du solvant.* Note (*) de M. **Yen Vo-Quang**, Mme **Liliane Vo-Quang** et M. **Gérard Emptoz**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du couple zinc-cuivre et de l'iodure de méthylène sur les diacétyléniques vrais conjugués fournit uniquement les dérivés méthylés correspondants. Avec les ω-diynes il se forme concurremment les produits de mono- et diméthylation et des traces de composé diallénique. La substitution de l'éther par le diméthoxy-éthane provoque un accroissement important de la vitesse de réaction et parfois une amélioration des rendements.

L'action de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre sur les acétyléniques substitués conduit à la formation de cyclopropènes [(1), (2)] avec des rendements assez faibles. Avec les acétyléniques vrais (3) on obtient le dérivé méthylé accompagné d'un peu de l'allénique correspondant (4) :

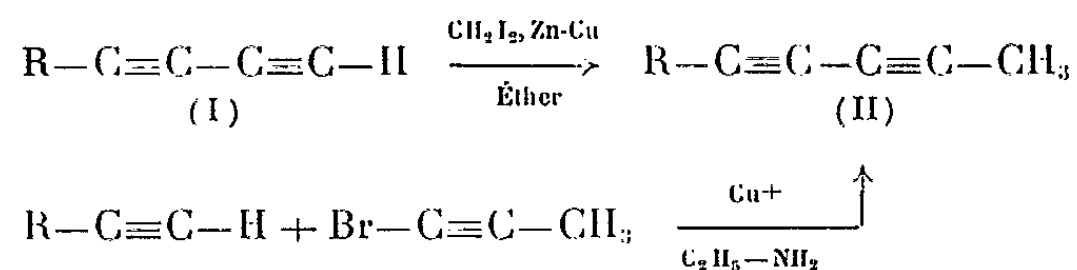


$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[Zn-Cu]{CH_2I_2} R-C\equiv C-CH_3 + R-CH=C=CH_2$$

Avec les ène-ynes conjugués il se produit concurremment la formation du cyclopropane par addition sur la double liaison et la méthylation de l'acétylénique vrai (3). Mais dans aucun cas la présence de cyclopropène n'a été observée.

Nous avons examiné, d'une part, l'action de ce réactif (3) sur les diynes vrais; d'autre part, nous avons cherché à établir l'influence de la nature des solvants sur ce type de réaction.

Dans le cas des diynes conjugués (I), nous n'avons constaté que la formation du dérivé méthylé (II) correspondant (aucune bande allénique n'est décelable par spectrographie infrarouge)



$$\underset{(I)}{R-C\equiv C-C\equiv C-H} \xrightarrow[\text{Éther}]{CH_2I_2,\ Zn-Cu} \underset{(II)}{R-C\equiv C-C\equiv C-CH_3}$$

$$R-C\equiv C-H + Br-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5-NH_2]{Cu^+} \uparrow$$

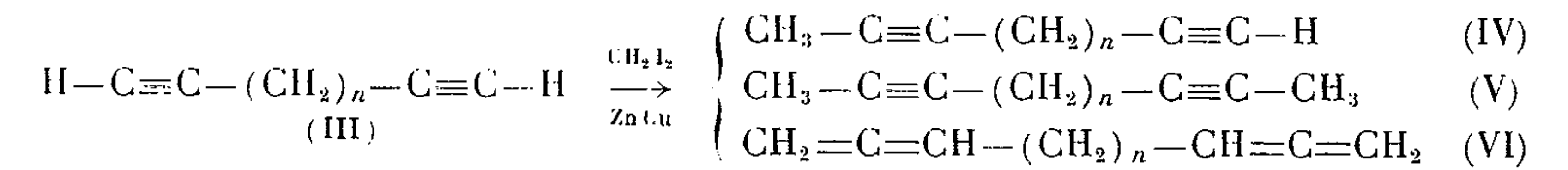
La caractérisation des produits formés a été effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (colonne à remplissage de silicones ou de tris-(cyanoéthoxy)propane sur célite, éluant hydrogène), par comparaison avec les mêmes substances provenant de synthèse univoque : réaction de W. Chodkiewicz (5) entre un acétylénique vrai et le bromopropyne.

....

Diynes conjugués (I). R.	$(CH_2I_2$, Zn-Cu). Rdt (%) ([c]).	Diynes conjugués (II) obtenus à partir de $(Br—C\equiv C—CH_3)$. Rdt (%).	É/mm Hg.
CH_3—	21	8	É 130 ([a]) F 64 ([a])
C_2H_5—	12	13	$45/_{18}$
C_3H_7—	19	15	$51/_{20}$
C_6H_5—	28	65	$84/_1$ ([b])

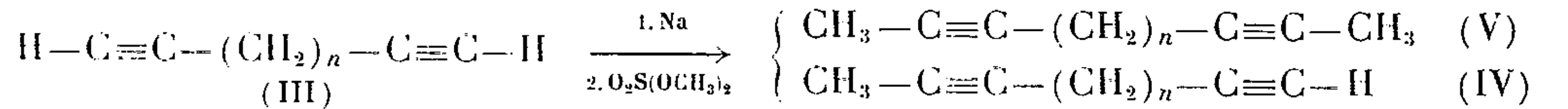
([a]) É 129-130°, F 64° ([6]). — ([b]) É $128°/_{20}$ ([7]). — ([c]) Au reflux de l'éther pendant 2 à 3 jours.

Dans le cas des ω-diynes (III) nous avons mis en évidence les produits résultant de la monométhylation (IV), de la diméthylation (V), et de faibles quantités de diallènes (VI) (accompagnées par quelques traces d'impuretés non identifiées) :



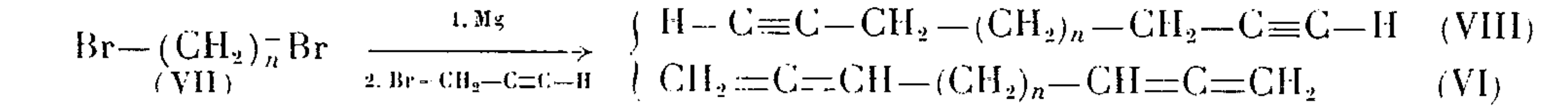
$$H—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—H \ (III) \xrightarrow[Zn\text{-}Cu]{CH_2I_2} \begin{cases} CH_3—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—H & (IV) \\ CH_3—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—CH_3 & (V) \\ CH_2=C=CH—(CH_2)_n—CH=C=CH_2 & (VI) \end{cases}$$

Ces produits sont caractérisés de manière identique à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, par comparaison avec les mêmes composés obtenus par méthylation des ω-diynes (III) avec le sulfate de méthyle ([8]) :



$$H—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—H \ (III) \xrightarrow[2.\ O_2S(OCH_3)_2]{1.\ Na} \begin{cases} CH_3—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—CH_3 & (V) \\ CH_3—C\equiv C—(CH_2)_n—C\equiv C—H & (IV) \end{cases}$$

ou, par réaction du bromure de propargyle sur les dimagnésiens des ω-dibromo-alcanes (VII) ([9]) :



$$Br—(CH_2)_n—Br \ (VII) \xrightarrow[2.\ Br—CH_2—C\equiv C—H]{1.\ Mg} \begin{cases} H—C\equiv C—CH_2—(CH_2)_n—CH_2—C\equiv C—H & (VIII) \\ CH_2=C=CH—(CH_2)_n—CH=C=CH_2 & (VI) \end{cases}$$

	Produits formés à partir de $(CH_2I_2$, Zn-Cu) ([a]).			$[Na, O_2S(OCH_3)_2]$. (IV) + (V)		$(Mg, BrCH_2—C\equiv C—H)$. (VI) + (VIII)	
ω-diynes (III). n.	(IV) Rdt (%).	(V) Rdt (%).	(VI) Rdt (%).	É/mm Hg.	Rdt (%).	É/mm Hg.	Rdt (%).
4.....	20	5	< 0,5	$112\text{-}113/_{50}$	59	$80\text{-}82/_{20}$	21
5.....	48	15	< 0,5	$95\text{-}96/_{18}$	50	$89\text{-}90/_{18}$	17

([a]) Au reflux de l'éther pendant 8 à 15 jours.

Les constituants de ces mélanges ont été isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse et leur structure confirmée au moyen de la spectrographie moléculaire (ultraviolette, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire).

Les résultats expérimentaux donnés par la résonance magnétique nucléaire sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

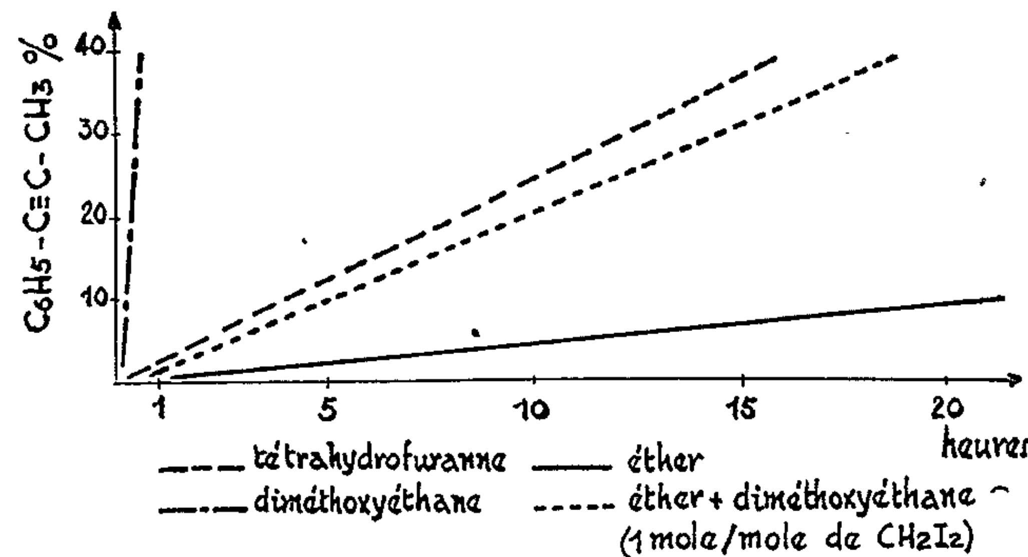
Diynes conjugués (II). R.	$\delta_{\equiv C-H}$.	$\delta_{\equiv C-CH_3}$.	$J_{1,3}$.	$J_{1,4}$.	$J_{1,6}$. ([a]).
CH_3—	–	1,88	–	–	–
C_2H_5—	–	1,88	–	–	1,15
C_3H_7—	–	1,88	–	–	1,15
C_6H_5—	–	2,00	–	–	–
Diynes (IV). *n*.					
4	–	–	2,6	2,4	–
5	1,74	1,71	2,6	2,4	–
Diynes (V). *n*.					
4	–	1,71	–	2,4	–
5	–	1,71	–	2,4	–

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz (varian A 60); déplacements chimiques δ (en $10^{-6} \pm 0,02$) déterminés à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone; référence interne : tétraméthylsilane. Mme Simonnin les a interprétés.

([a]) J, constante de couplage (en Hz $\pm$ 0,1), nomenclature de J. D. Roberts ([10]); $J_{1,3} = \underline{H}-C\equiv C\underline{H}_2-$; $J_{1,4} = \underline{H}_3C-C\equiv C-C\underline{H}_2-$; $J_{1,6} = \underline{H}_3C-C\equiv C-C\equiv C-C\underline{H}_2-$.

Les premiers résultats de l'étude de l'influence des solvants dans la réaction sur les acétyléniques vrais permettent de dégager quelques remarques.

La vitesse de la réaction varie notablement suivant l'éther-oxyde utilisé; elle augmente dans le sens éther, tétrahydrofuranne, diméthoxyéthane. La figure ci-dessous illustre l'influence du solvant sur la vitesse de formation du propynylbenzène.



Le rendement de la méthylation du phénylacétylène est assez peu influencé par la nature du solvant; dans tous les cas il est en effet de l'ordre de 36-37 %. Par contre, pour l'hexyne, il passe de 20 % dans l'éther à 32 % dans le diméthoxyéthane.

Le tableau II groupe les résultats obtenus.

Le diméthoxyéthane semble donc favoriser particulièrement cette réaction. Cependant, son emploi est délicat, la réaction étant difficile à

contrôler dans ce solvant (effet exothermique important). Le mélange éther-diméthoxyéthane, par contre (dans la proportion de 1 mole de diméthoxyéthane par mole d'iodure de méthylène), permet d'obtenir de bons résultats en un temps nettement plus court (quelques heures) et dans des conditions douces (40-45°). Durant notre travail, l'emploi d'un tel mélange a été signalé ([11]).

TABLEAU II.

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[Zn-Cu]{CH_2I_2} R-C\equiv C-CH_3 + R-CH=C=CH_2$$

				Rdt (%).		
R.	Solvant.	t (h).	T (°C).	$R-C\equiv C-CH_3$	$R-CH=C=CH_2$.	$R-C\equiv C-H$ restant.
C_6H_5-	Éther	350	40	37,5	5	28,5
	Éther + diméthoxy-éthane ([a])	7	45	16,8 ([b])	3	80
	Tétrahydrofuranne	16	73	36,8	7,5	47
	Diméthoxyéthane	1/2	85	37	3	60
$n.C_4H_9-$	Éther	170	40	20	5,7	51
	Éther + diméthoxy-éthane ([a])	7	42	23,5	5,2	46 ([c])
	Tétrahydrofuranne	6	73	22,5	4,2	([c])
	Diméthoxyéthane	1/4	83	32	5,7	6 ([c])

([a]) Proportion équimoléculaire de diméthoxyéthane et d'iodure de méthylène. — ([b]) Réaction incomplète. — ([c]) Rendement de l'hexyne restant difficile à déterminer, car sa température d'ébullition est voisine de celle du solvant.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) N. T. CASTELLUCCI et G. E. GRIFFIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4107.
(2) W. v. E. DOERING et P. M. LAFLAMME, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 75.
(3) L. VO-QUANG, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 950.
(4) L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG et P. CADIOT, *I.U.P.A.C.*, Abstr. A 5-40, 1963, p. 227.
(5) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, [13], 2, 1957, p. 861.
(6) G. GRINER, *Ann. Chim.*, [6], 26, p. 354.
(7) C. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1652.
(8) M. BOURGUEL, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1212.
(9) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, [1], 1956, p. 184.
(10) E. I. SNYDER et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.
(11) H. H. WASSERMANN et D. C. GLAGETT, *Tetrahedron Letters*, n° 7, 1964, p. 344.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Le changement de faciès par adsorption et la théorie des « PBC »* (1). Note (*) de MM. **Piet Hartmann** et **Raymond Kern**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie le changement de faciès provoqué par une impureté ajoutée à la solution sursaturée. Par le formalisme de la théorie des PBC on trouve qu'une face K peut être produite si la couche d'adsorption de l'impureté fournit deux PBC qui transforment la face K dans une face F. Ainsi l'impureté impose ses propres PBC au cristal.

On sait depuis longtemps, que le faciès d'un cristal peut changer brusquement lorsqu'il cristallise d'une solution à laquelle on a ajouté une substance étrangère, dite impureté.

A l'examen microscopique les nouvelles faces ne se distinguent en rien des faces habituelles des cristaux qu'on obtient en milieu pur. Elles sont planes, lisses, parfois brillantes et elles donnent une bonne image au goniomètre optique. Tout cela suggère que le mode de croissance est le même pour les nouvelles faces que pour les faces habituelles. Ces dernières croissent couche après couche. Or, comme l'un de nous l'a montré (2), une croissance couche après couche n'est possible que pour un nombre restreint parmi toutes les faces possibles d'un cristal. D'après la terminologie de Hartman et Perdok [(3), (4)], ce sont les faces F. Par contre, les faces S et K ne croissent pas couche par couche. A titre d'exemple nous mentionnons les halogénures alcalins du type NaCl, où le cube est une forme F, tandis que l'octaèdre, produit par diverses impuretés, est une forme K.

Considérons une face K, produite par une impureté. Si elle est lisse, elle doit croître couche par couche, donc formellement elle doit se transformer dans une face F. Cela veut dire que deux ou plusieurs nouveaux PBC (chaînes à liaisons intenses) doivent se former par l'intermédiaire de l'impureté adsorbée à la surface. Cet énoncé a déjà été donné par Wolff (5), d'ailleurs indépendamment de nos travaux.

Une croissance couche par couche implique que la croissance normale de la face est beaucoup plus faible que la croissance latérale. Or, en milieu pur la croissance latérale n'existe pas chez les faces K. Il faut qu'elle devienne possible et en même temps la croissance normale doit être freinée par l'adsorption de l'impureté sur la face K.

Il s'ensuit que l'effet d'une impureté dépend de l'adsorption. Cette adsorption est la plus intense s'il y a :

1. des liaisons d'adsorption entre les atomes de l'impureté et de la face;
2. des liaisons latérales dans la couche d'adsorption;
3. des concordances paramétriques entre la structure de la couche d'adsorption et la face du cristal.

Ces trois exigences sont les conditions pour une épitaxie unidimensionnelle ou bidimensionnelle des cristaux de l'impureté sur le cristal en

voie de croissance. Le point 1 a été analysé par Stranski ([6]) et le point 3 est celui mis en évidence par Bunn ([7]) et Royer ([8]).

Considérons le processus de croissance à l'échelle atomique. Dans la figure 1 nous avons dessiné schématiquement en profil la couche d'adsorption sur une face K avec un gradin. Le processus de croissance consiste en un échange d'atomes adsorbés entre les atomes du cristal qui se trouvent près de la couche d'adsorption. La vitesse de croissance latérale est plus

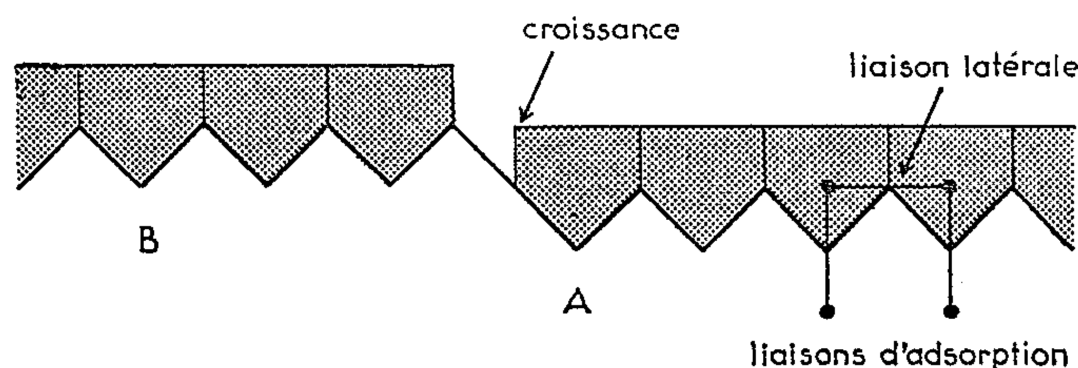


Fig. 1. — Adsorption sur une face K dans les crans, vue en profil. Outre les liaisons d'adsorption il y a des liaisons latérales dans la couche d'adsorption. La croissance au site A près du gradin est plus facile qu'au site B.

élevée que la vitesse de croissance normale si cet échange se fait plus facilement au site A qu'au site B. C'est le cas s'il n'y a pas de liaisons latérales entre la couche d'adsorption et le gradin. L'avancement du gradin sera le plus lent perpendiculairement à une direction dans laquelle les atomes adsorbés ont des liaisons latérales les plus intenses. Ces directions sont

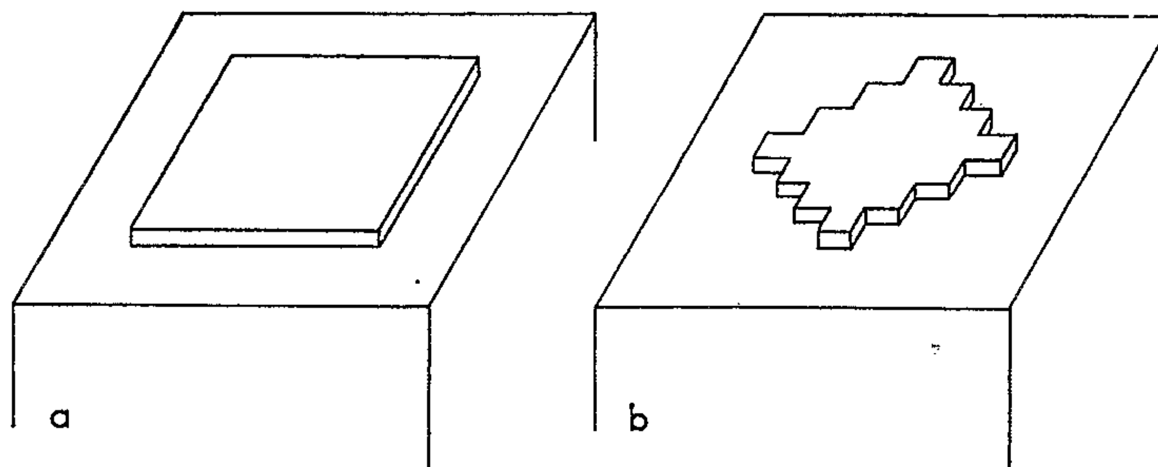


Fig. 2. — Ilot bidimensionnel sur une face F en milieu pur (*a*) et avec impureté (*b*).

alors des PBC de la couche adsorbée, considérée comme un cristal bidimensionnel. Si les gradins sont polygonisés, ils seront parallèles aux PBC de la couche d'adsorption. En autres termes : l'impureté impose ses propres PBC au cristal. Notons tout de suite que la couche d'adsorption peut avoir plus de PBC que le cristal d'impureté puisque dans la couche bidimensionnelle la notion de tranche avec épaisseur d_{hkl} ([2]) perd sa signification.

Pour transformer une face K dans une face F il faut deux ou plusieurs PBC. Cependant, si la symétrie de la face est supérieure à deux,

il suffit que la couche d'adsorption ait un seul PBC : il y a toujours deux ou plusieurs directions de gradins équivalents.

Considérons maintenant une face S. Pour qu'une impureté produise une telle face [par exemple (110) sur NaCl par le glycocolle], il faut que la couche d'adsorption contienne un PBC dans une autre direction que celle du PBC contenu normalement dans la face du cristal.

Pour la production d'une face F il n'est pas question de nouveaux PBC, donc formellement la couche d'adsorption peut se dispenser des liaisons latérales entre les atomes de l'impureté. Il y a, comme sur les faces K, adsorption dans les crans. Cependant ces crans se trouvent maintenant dans les gradins (*fig.* 2) et le freinage de la croissance est obtenu en freinant la croissance latérale. Le changement de faciès concernant

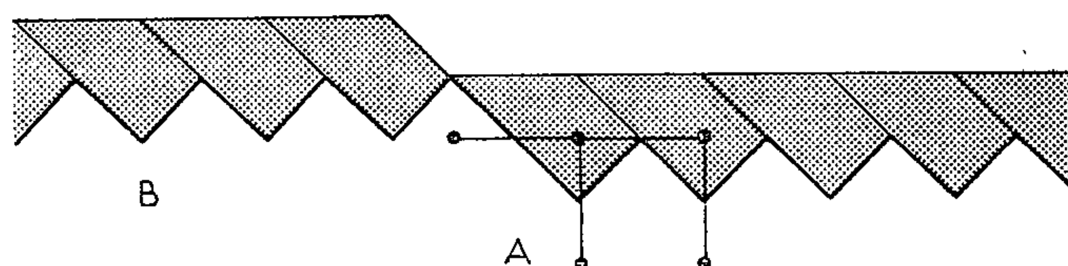


Fig. 3. — Comme la figure 1, mais avec en plus des liaisons latérales entre la couche d'adsorption, et le gradin. Si ces liaisons sont très intenses, la croissance en B est plus probable qu'en A.

seulement les formes F peut être produit par des molécules isolées, y compris les solvants. Les expériences de Ledésert et Monier [9] semblent être en accord avec ce point de vue.

Si, pour une face K (*fig.* 3), nous avions des liaisons latérales entre la couche d'adsorption et le gradin, la situation pourrait changer. Si ces liaisons sont intenses, il peut arriver que l'échange des atomes au site B soit plus probable qu'au site A. Dans ce cas, la croissance normale est moins freinée que la croissance latérale, ce qui pourrait donner des dendrites.

Le rôle de la sursaturation, mis en évidence quantitativement par Bienfait, Boistelle et Kern [10] fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 27 avril 1964.

[1] PBC abréviation de « periodic bond chain », en français « chaine de liaison ».

[2] P. HARTMAN, *Z. Krist.*, 119, 1963, p. 65.
[3] P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap*, B, 55, 1952, p. 134.
[4] P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 49.
[5] G. A. WOLFF, *Z. physik. Chem.*, 31, 1962, p. 1.
[6] I. N. STRANSKI, *Bull. Soc. franç. Min.*, 79, 1956, p. 359.
[7] C. W. BUNN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 141, 1933, p. 567.
[8] L. ROYER, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 185, 585, 949 et 1869.
[9] M. LEDÉSERT et J.-C. MONIER, *Acta Crystallogr.*, 16, 1963, p. A 146.
[10] M. BIENFAIT, R. BOISTELLE et R. KERN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2189.

(*Geologisch en Mineralogisch Instituut der Rijksuniversiteit, Leiden, Pays-Bas* et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

STRATIGRAPHIE. — *Position stratigraphique des formations salifères dans l'extrême Nord tunisien.* Note (*) de MM. **Jean Bolze** et **Norbert Crampon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans l'extrême Nord de la Tunisie, l'interstratification constante de faciès argilodolomitiques et gypseux, attribués jusqu'à présent au Trias, entre des calcaires maestrichtiens et des formations éocènes conduit à considérer ces terrains comme paléocènes.

De Ghardimaou à Bizerte l'extrême Nord tunisien est formé d'une bande côtière de flysch oligocène, zone de Kroumirie-Nefzas, et d'une frange méridionale de marnes et calcaires néocrétacés et éocènes, zone des Hedils. Au sein de ces formations apparaît un ensemble d'argilites, gypses, psammites très fins et surtout de cargneules et calcaires dolomitiques et siliceux gris noir. L'ophite est en outre présente en plusieurs points. L'apparence cahotique et ruiniforme qui en rend la stratigraphie difficile, les teintes ocres ou bariolées sont des caractères très typiques.

D'abord considérés par Le Mesle et Aubert comme des boues geysériennes d'âge crétacé, ces terrains furent ensuite attribués au Trias par analogie de faciès en particulier avec ceux du Lorbeuss ([1]). Or des études faites pour la S.O.R.E.M.I.T. et des observations accumulées depuis 1956 de Tabarka à Mateur avaient montré (J. B.) que les conditions de gisements et les faciès étaient différents entre le Nord et le Lorbeuss. D'autre part ce dernier, comme les autres structures de la zone des Massifs salifères, n'est plus triasique, mais essentiellement crétacé inférieur sous faciès wealdien ([2]). Une cartographie précise à l'Ouest de Bizerte et du lac Ichkeul, pour l'Office National des Mines de Tunisie, vient de conduire l'un de nous (N. C.) à une meilleure interprétation de la position de ces faciès si particuliers de l'extrême Nord.

1. A une douzaine de kilomètres à l'Ouest de Bizerte la région Bechater-Rhezlane-Graya est constituée pour l'essentiel par des marnes brunes dites « suessoniennes » comprises entre une double barre de calcaires blancs bien lités campaniens et maestrichtiens inférieurs à la base et des calcaires yprésiens grisâtres, grumeleux et phosphatés au sommet. Ces marnes brunes forment une série monotone et continue au sein de laquelle s'effectue, comme presque partout en Tunisie, la transition Crétacé-Éocène. Des coupes complètes et régulières observables entre les djebels Es Semch et El Graya montrent que la formation dite « triasique » est nettement interstratifiée dans les marnes « suessoniennes ». La même disposition est visible dans toute la région mais ces faciès salifères sont tantôt puissants, reposant par l'intermédiaire de quelques bancs de dolomie rousse sur les calcaires maestrichtiens, tantôt au contraire minces, s'allongeant d'abord en traînées lenticulaires, puis ne se trahissant plus que par des lits ocreux ou bariolés dans les marnes brunes. Ces terrains sont

azoïques mais l'étude micropaléontologique due à M. J. Sigal a permis de s'assurer que les marnes du toit font bien suite stratigraphiquement et paléontologiquement à celles du mur.

2. A l'Ouest et au Nord-Ouest de l'Ichkeul les séries salifères reposent de même sur les marnes « suessoniennes » ou les calcaires sénoniens. Mais ce sont souvent les calcaires yprésiens ou les marnes postérieures qui les recouvrent directement. Près du Douar es Sali un banc de calcaire éocène à silex passe progressivement à des dolomies orangées puis à des cargneules. Dans celles-ci, les accidents siliceux yprésiens encore conservés sont reconnaissables en plusieurs points.

3. A 10 km de Beja les mêmes formations sont interstratifiées d'une façon semblable dans les marnes « suessoniennes », avec les mêmes variations de puissance depuis le chapelet de lentilles jusqu'au massif plus important reposant sur les calcaires maestrichtiens.

4. Près d'Aïn Sebaa, 15 km à l'Est de Tabarka, on retrouve la succession : calcaires sénoniens, marnes schisteuses noires de transition et calcaires éocènes. Les faciès sont typiquement ceux de la zone Kroumirie-Nefzas : dolomies orangées en bancs lenticulaires ou en miches dans les marnes suessoniennes, petits bancs sombres très chargés de silex noirs dans l'Éocène. Une carrière au bord de la route n° 7 permet de bien voir l'interstratification d'un mince ruban bariolé d'argilites gypseuses et de dolomies dans les marnes ainsi que le passage latéral de lentilles de dolomie orangée considérées comme paléocènes à d'authentiques cargneules conventionnellement attribuées au Keuper. Vers le Sud-Ouest (Aïn Allega, Djebel Hamra) le niveau s'épaissit au détriment des marnes suessoniennes et dans le cœur du massif les calcaires éocènes disparaissent à leur tour.

Les mêmes observations peuvent être répétées en bien d'autres points jusqu'à la frontière algérienne où les dolomies noires bien connues du Merij (Aïn Draham) appartiennent à un ensemble salifère qui n'a plus que les marnes de base des grès oligocènes comme toit.

Dans tout l'extrême Nord tunisien, la transition du Crétacé au Tertiaire se fait par des marnes brunes dites « suessoniennes ». Dans certaines aires ces marnes représentent une suite monotone et ininterrompue. En d'autres points les faciès argilodolomitiques, plus rarement gypseux, de la série salifère s'interstratifient dans ces marnes. Réduite, cette série n'est parfois qu'un simple lit intrapaléocène. Puissante au contraire, elle envahit toutes les assises « suessoniennes » venant à reposer sur les calcaires sénoniens, se substituant même par place aux calcaires éocènes et n'ayant plus alors comme toit que les marnes post-yprésiennes.

En attendant qu'une découverte paléontologique permette d'attribuer un âge précis à cette formation, on est conduit à envisager les deux hypothèses suivantes :

Si l'âge est triasique, la série salifère n'a pu se mettre en place que tectoniquement. Or, une lame de Keuper de cette ampleur, stratifiée dans

le Paléocène, conduit à des déplacements tangentiels importants. Il serait alors surprenant qu'une telle nappe ait amené les formations allochtones surmontant la semelle triasique à constituer partout la suite stratigraphique normale des formations autochtones subordonnées. La réduction, puis la disparition de la semelle, conduisent d'ailleurs à des zones où la régularité des coupes ne permet plus de distinguer l'allochtone de l'autochtone.

Si l'âge est au contraire celui des formations encaissantes (Crétacé terminal-Éocène), les lames ou les diverticules de la série salifère ne sont plus que des faciès intercalés à leur place stratigraphique. Dans ce cas les anomalies troublantes de l'extrême nord tunisien s'expliquent plus simplement.

Quant aux problèmes de la signification de ces faciès salifères vis-à-vis de la paléogéographie, la tectonique et la métallogénie des zones de Kroumirie, Nefzas et Hedils, ils font l'objet d'une étude en cours (N. C.).

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) L. Pervinquière, *Thèse Sciences*, Paris, 1903; M. Solignac, *Étude géologique de la Tunisie septentrionale*, Tunis, 1927.

(2) J. Bolze, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1243; *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 73.

(*Bureau d'Assistance Géologique et Minière, Paris.*)

TECTONIQUE. — *Un exemple de structure en nappe de style pennique dans la chaîne hercynienne : Les gneiss stratoïdes du Canigou (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Gérard Guitard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

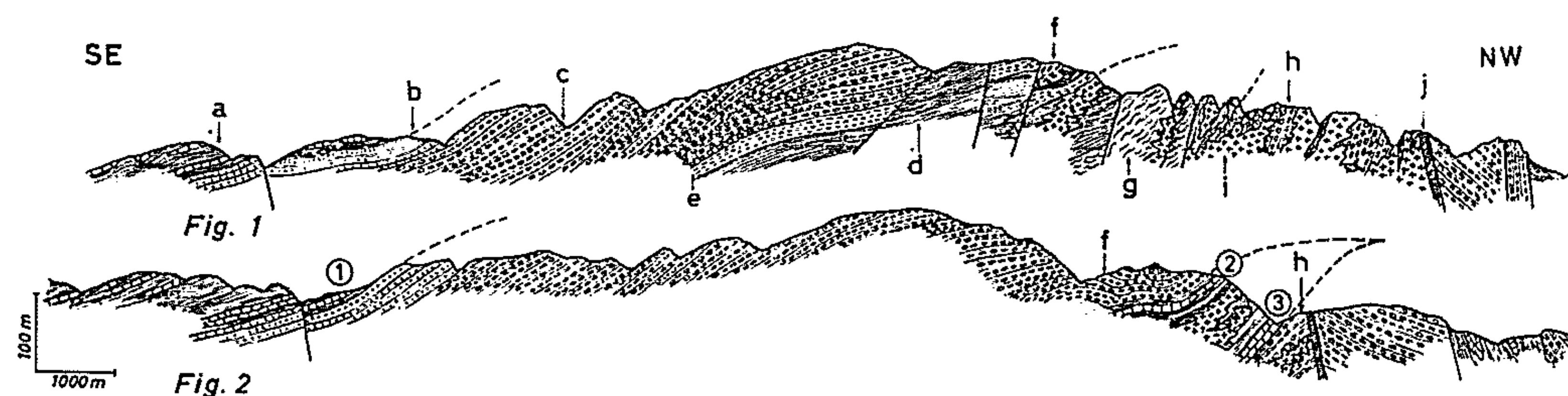
La formation des gneiss œillés stratoïdes du Canigou est une nappe de style pennique formée durant l'orogenèse hercynienne.

Le massif du Canigou et de la Carança est formé essentiellement de gneiss classe I ([1]), souvent œillés, entièrement enveloppés par le Paléozoïque ayant à sa base des micaschistes à biotite ou andalousite avec intercalations de marbres d'âge cambrien probable (« Série de Canaveilles ») ([2]). Cependant, dans le Canigou (*fig.* 1), une large boutonnière d'érosion (10×16 km) met à jour, sous les gneiss, des micaschistes à andalousite qui constituent la partie supérieure de la « série de Balatg » : d'où une *disposition stratoïde des gneiss œillés du Canigou* ([3]). Les micaschistes de Balatg, qui renferment une masse lenticulaire de gneiss fins et homogènes (gneiss de Casemi), reposent eux-mêmes sur des gneiss œillés à intercalations d'origine pélitique (gneiss du Cadi). Ces derniers, ainsi que la base des micaschistes de Balatg, situés dans la zone de la sillimanite, sont largement anatectiques (migmatites du Cadi) et peuvent être absorbés dans le granite profond du Canigou formé au contact des gneiss du Cadi et des micaschistes de Balatg. Cet ensemble est concordant depuis l'enveloppe paléozoïque jusqu'au tréfond; le métamorphisme — croissant avec la profondeur — et la tectonique souple — de type superposé — qui l'affectent, sont d'âge hercynien.

Nous avions précédemment admis que les gneiss de ce complexe étaient normalement interstratifiés dans une série stratigraphiquement continue, étant donné la concordance de l'ensemble et l'existence d'une polarité lithologique dans les gneiss stratoïdes du Canigou où l'on a distingué ([7]), du sommet à la base de la formation, divers groupes de gneiss appelés G_1, G_2, G_3 et G_4. Cette opinion est erronée et doit être révisée à la lumière des données recueillies depuis ces dernières années dans le Canigou et les massifs voisins.

1. *Triple répétition tectonique des marbres dolomitiques de la base de la série de Canaveilles.* — Le contact entre le toit des gneiss stratoïdes et la série de Canaveilles est marqué par l'existence d'un niveau de marbres dolomitiques quasi continu qui représente un faciès transgressif déposé au voisinage immédiat d'un socle antéhercynien et probablement antécambrien représenté par les gneiss ([5]). Or le même niveau de marbre se retrouve au plancher des gneiss stratoïdes, à leur contact avec les micaschistes de Balatg, en position inverse de celle qu'ils occupent au toit (région de Py, pic Barbet, vallon de Balatg). De plus, dans la région de Py,

le même niveau de marbre se répète encore une fois et se retrouve en position normale au contact des micaschistes de Balatg et des gneiss du Cadi, peu anatectiques dans cette région (*fig.* 2). *Cette triple répétition tectonique prouve que les micaschistes de Balatg sont un repli synclinal de la « série de Canaveilles » de l'enveloppe, couché sous les gneiss stratoïdes* — on notera d'ailleurs l'identité des compositions chimiques entre les micaschistes de Balatg et ceux de la « série de Canaveilles ». *Les gneiss stratoïdes prennent alors la signification d'une nappe*, par l'ampleur du chevauchement (nappe des gneiss œillés du Canigou). Les marbres transgressifs de la série de Canaveilles jouent dans le Canigou un rôle analogue à celui des marbres du Trias dans la zone simplo-tessinoise des Alpes. Quand aux gneiss de Casemi il peut s'agir d'une écaille ou d'une formation interstratifiée.



a, série de Canaveilles; *b*, gneiss G_1; *c*, gneiss G_2; *d*, micaschistes de Balatg; *e*, gneiss G_4; *f*, gneiss G_3; *g*, gneiss de Casemi; *h*, gneiss du Cadi; *i*, granite profond du Canigou; *j*, faille de Mantet-Fillols.

1, 2, 3, triple répétition des marbres.

2. *Identité de nature entre les gneiss* G_1 *et* G_4. — Les gneiss stratoïdes sont surtout formés d'orthogneiss G_2 et G_3 dérivant d'un ancien massif de granite « rapakiwi » ([5]). A leur partie supérieure, les gneiss G_2 passent à des gneiss G_1 et en divers endroits de leur base, les gneiss G_2 et G_3 passent à des gneiss G_4. Déjà sur le terrain, l'aspect des gneiss G_1 peut être analogue à celui des gneiss G_4, mais c'est l'analogie de la composition chimique de certains termes qui fait le mieux ressortir l'identité de nature entre les gneiss G_1 et G_4. En effet, on rencontre dans les deux groupes des orthogneiss dérivant d'une série extrusive alcaline et hyperalumineuse — gneiss de la Preste ([6]), caractérisés par les paramètres magmatiques $p = \text{I}$, $q = 3\text{-}4$, $r = 1$, $s = 3\text{-}4$ —, distincte de la série calcoalcaline qui est à l'origine des gneiss G_2 et G_3. Il s'y mêle des paragneiss provenant du remaniement du socle ancien au contact du Paléozoïque. La répétition de ces gneiss très acides au sommet et à la base des gneiss stratoïdes prouve que la *masse même de ces derniers est engagée dans un vaste pli anticlinal et ployée sur elle-même.* Ceci explique bien les caractères structuraux des gneiss stratoïdes :

a. l'existence d'une schistosité s_1 d'origine tectonique dans les gneiss en continuité avec la schistosité s_1 des micaschistes au toit et au plancher

de la formation [7]; *b*. le caractère de plan axial de cette schistosité pour les petits plis couchés « synschisteux », qu'on observe dans la masse des gneiss et qui résultent du plissement d'anciens filons aplitiques dans les orthogneiss ou de celui de la stratification dans les paragneiss.

La tectonique en petits plis couchés, caractérisée dans la zone métamorphique du Canigou par un aplatissement marqué qui explique l'apparente concordance des diverses unités, est contemporaine de la phase souple « synschisteuse » de l'orogenèse hercynienne. Si l'on admet l'homologie entre les structures à grande et petite échelle, la tectonique en nappe appartient à la même phase. Dans ces conditions, les directions assez uniformes des linéations L_1 et des plis synchisteux des gneiss, parallèles entre elles [7], peuvent indiquer la direction générale du grand pli couché des gneiss du Canigou. Cette direction serait Sud-Ouest - Nord-Est (N 50°E), Quant au « déversement » il se serait produit du Nord-Ouest vers le Sud-Est. ce que semble indiquer le sens de déversement des petits plis synchisteux dans les micaschistes de Balatg, à la base des gneiss stratoïdes [7]. Notons de plus la nature anatectique des gneiss du Cadi, au Nord du massif, qui s'oppose à l'absence d'anatexie dans la nappe des gneiss du Canigou largement développée vers le Sud, ce qu'on explique par le caractère différent de l' « effet de socle » [4] dans les deux cas. Dans les gneiss du Cadi, l'effet de socle est de caractère anatectique parce qu'il se produit directement au contact du socle antéhercynien et des micaschistes de Balatg, dans la zone de la sillimanite. Les gneiss du Cadi pourraient donc représenter la « zone des racines ». Au contact de la nappe des gneiss stratoïdes du Canigou, « l'effet de socle » est de caractère non anatectique parce qu'il existait sous les gneiss une épaisseur suffisante de matériel pélitique frais de l'enveloppe au moment du métamorphisme [4]. On peut en déduire que les gneiss œillés du massif de Carança et du Roc de France, homologues des gneiss stratoïdes du Canigou, et comme eux non anatectiques, reposent en profondeur sur une forte épaisseur de micaschistes de l'enveloppe et sont des noyaux de nappes.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 5, 1955, p. 441-469.
(2) P. CAVET, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 55, n° 254.
(3) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 3, 1953, p. 43-57.
(4) M. FONTEILLES et G. GUITARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4299.
(5) G. GUITARD, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, (4), 1963, p. 130-131.
(6) G. GUITARD, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, (2), 1958, p. 23-26.
(7) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 862-887.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 20 janvier 1964.)

Note présentée le 6 janvier 1964, de M. *Marc Lasserre*, Mesures d'âges absolus sur les séries précambriennes et paléozoïques du Cameroun (Afrique équatoriale) :

Page 999, 11e ligne, *au lieu de* 683 ± 11, *lire* 536 ± 11; 13e ligne, *au lieu de* long. 11°47' E, *lire* long. 11°49' E.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la germination* in vitro *du* Castanea sativa. *Influence de la kinétine seule ou associée à l'acide indol-β-acétique et à la vitamine* B_1. Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La kinétine, employée seule, favorise le développement des méristèmes axillaires et arrête celui du méristème terminal de la gemmule. L'association avec l'acide indol-β-acétique provoque la formation en cascade de pousses axillaires et la mort plus ou moins rapide du plant. La vitamine B_1, par contre, inhibe presque totalement les effets de la kinétine et permet le développement durable du méristème terminal de la gemmule. L'association de ces trois substances produit des pousses d'origine axillaire, plus ou moins tératologiques, caractérisées par une augmentation de l'activité et du nombre des centres générateurs.

Les embryons de *Castanea*, isolés de leurs cotylédons, ont été mis en culture sur des milieux nutritifs minéraux, gélosés [1], comportant des concentrations de kinétine variables ou nulles.

Sur milieux témoins (sans kinétine), la gemmule d'un embryon privé de ses cotylédons produit en trois mois environ une pousse de cinq à huit feuilles bien développées; aucun bourgeon cotylédonaire ne se constitue; les méristèmes situés à l'aisselle des cotylédons n'évoluent pas; tant que dure la croissance terminale, les méristèmes axillaires des feuilles de la pousse évoluent très lentement, et constituent des bourgeons axillaires qui ne produisent des pousses que l'année suivante (*photo* 1).

1. Action de la kinétine seule. — *Lorsque les concentrations en kinétine sont inférieures à* 10^{-9} les faits sont les mêmes qu'en l'absence de kinétine. A peine peut-on observer un développement moindre de la pousse terminale qui en moyenne comporte moins de feuilles.

Lorsque les concentrations de kinétine sont comprises entre 10^{-9} *et* 10^{-6}, certains embryons se développent normalement comme les témoins, tandis que d'autres ont une croissance perturbée : le méristème terminal de leur gemmule n'évolue pas, tandis que les méristèmes axillaires de leurs cotylédons produisent des pousses d'importance inégale (*photo* 2). Pour ces embryons, la pousse feuillée est ainsi d'origine cotylédonaire, tandis que pour les autres elle est d'origine terminale.

Pour la concentration 10^{-7}, optimale, sur 47 pousses obtenues, 42 étaient d'origine cotylédonaire et 5 d'origine terminale.

Lorsque les concentrations sont égales ou supérieures à 10^{-6}, certains plants meurent, par exemple pour 10^{-5}, 29 embryons sur 45 sont morts, les autres ont eu un développement cotylédonaire.

2. Association de la kinétine et de l'acide indol-β-acétique. — De nombreux auteurs [(3), (4), (5), (6), (7), (8), (9)], ont signalé des phénomènes de synergie ou d'antagonisme entre l'action de ces deux produits. Voici ce qui a été observé chez le *Castanea*.

a. L'acide indol-β-acétique seul, aux concentrations de 10^{-7} ou 10^{-8}, favorise la formation du système radiculaire (racines secondaires) et permet l'obtention de plants plus vigoureux. La présence d'acide indol-β-acétique prolonge le fonctionnement du méristème terminal, les plants comportent un plus grand nombre de feuilles. Comme dans le cas des témoins, les pousses sont produites par le méristème terminal de la gemmule.

b. Lorsque l'acide indol-β-acétique et la kinétine sont associés, aux concentrations 10^{-7}, le méristème terminal de la gemmule produit d'abord trois ou quatre feuilles au limbe très réduit. Le bourgeon terminant cette première pousse, cesse rapidement son activité. Les méristèmes axillaires des feuilles constituent alors des bourgeons, tandis que la portion supérieure de l'axe meurt. L'un des méristèmes axillaires des cotylédons entre en activité et produit une deuxième pousse de quatre à cinq feuilles, puis cesse tout fonctionnement, tandis que les méristèmes axillaires de cette deuxième pousse constituent des bourgeons dont le plus inférieur produit une troisième pousse de quatre à cinq feuilles (*photo* 3); et le plant ne tarde pas à mourir.

Cet étrange fonctionnement a été observé chez 32 plants sur 45, les 13 autres formant des pousses terminales malingres de trois à quatre feuilles plus ou moins bien développées.

3. Association de la kinétine et de la vitamine B_1. — Au cours d'essais antérieurs, nous avons observé l'action bénéfique de la vitamine B_1 sur le développement des méristèmes de *Castanea*. C'est pourquoi nous

Explication des Photographies.

Photo 1. — *Plant témoin* obtenu par la germination d'un embryon isolé de ses cotylédons (G × 1,5).

Photo 2. — *Germination sur milieu contenant* 10^{-7} *de kinétine :* le méristème de la gemmule (*g*) est resté inactif, tandis que les méristèmes axillaires (*a* et *b*) des cotylédons (*c*) ont eu une activité inégale (G × 3).

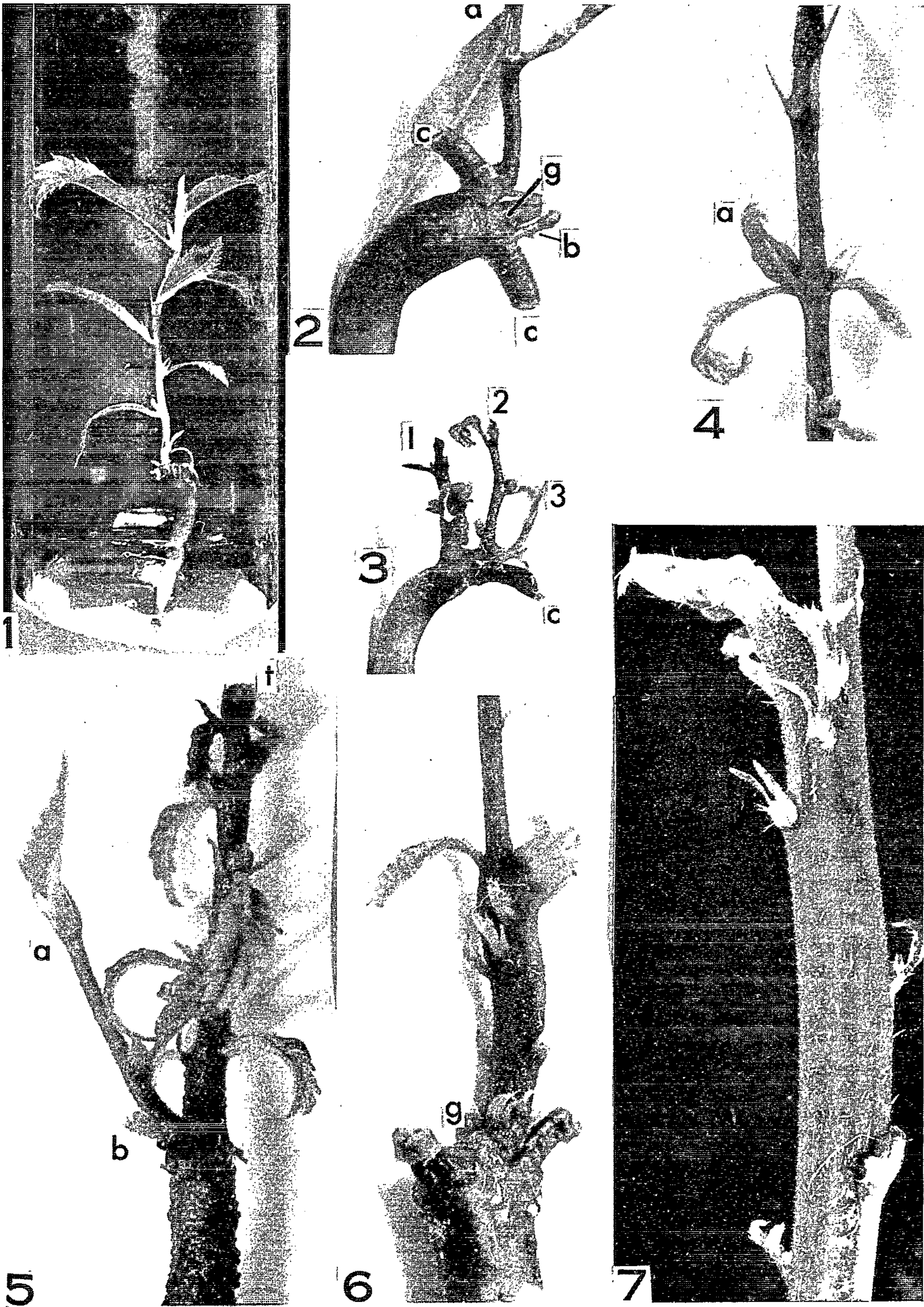
Photo 3. — *Germination sur milieu contenant* 10^{-7} *de kinétine et* 10^{-7} *d'acide indol-β-acétique :* trois pousses successives (1, 2, 3) axillaires l'une de l'autre se sont formées (*cf.* dessin A) (G × 2).

Photo 4. — *Sur milieu contenant* 10^{-8} *de kinétine et* 10^{-8} *de vitamine* B_1 : la pousse est due au méristème de la gemmule et les bourgeons axillaires se développent plus rapidement que sur les plants témoins, l'un d'eux (*a*) est en train de débourrer, tandis que la croissance terminale continue (G × 3).

Photo 5. — *Sur milieu contenant* 10^{-7} *de kinétine et* 10^{-8} *de vitamine* B_1, le développement des bourgeons axillaires de la pousse terminale est plus important. Une pousse latérale (*a*) est formée et porte elle-même des bourgeons axillaires bien constitués (*b*) (G × 4).

Photo 6. — Exemple de *fasciation* observée par culture *sur milieu contenant l'association à poids égal* (10^{-7}) *de kinétine, acide indol-β-acétique et vitamine* B_1 : le méristème terminal de la gemmule (*g*) est demeuré inactif et le méristème axillaire d'un cotylédon a produit la pousse fasciée qui se régularise par la suite (*cf.* dessin B) (G × 4).

Photo 7. — Photographie d'une autre *fasciation* obtenue dans les mêmes conditions (G × 5).


1
a
c
g
b
c
2
2
1
3
3
c
a
4
f
a
b
5
g
6
7

avons cherché quels pourraient être les effets de l'association vitamine B_1-kinétine.

a. La vitamine B_1, *seule ou associée à l'acide indol-β-acétique* augmente la vigueur des plants obtenus (feuilles plus grandes et plus nombreuses) mais ne modifie pas le fonctionnement général des méristèmes terminaux et axillaires.



A. Type de pousses obtenues par germination *sur milieu contenant* 10^{-7} *de kinétine et* 10^{-7} *d'acide indol-β-acétique :* le méristème de la gemmule a produit la pousse (1), un des méristèmes axillaires cotylédonaires a constitué la pousse (2) et la pousse (3) est elle-même axillaire de la pousse (2) (*cf.* photo 3 (G × 3).)

B. Exemple de fasciation obtenue par germination *sur milieu contenant l'association kinétine, acide indol-β-acétique et vitamine* B_1 (*verso* de la photo 6). La gemmule (1) présente quatre mamelons, primordiums des premières feuilles, qui n'ont pas évolué. La pousse fasciée (2) a été produite par l'un des méristèmes axillaires cotylédonaires (G × 3).

b. La vitamine B_1, *associée à la kinétine* ne trouble pas le fonctionnement du méristème terminal de la gemmule, mais favorise l'activité des méristèmes axillaires de la jeune pousse. Ces méristèmes produisent ainsi des bourgeons dont certains débourrent alors que le méristème terminal est encore actif. Ce mode de fonctionnement rappelle celui des rejets (*photos* 4 et 5).

4. La vitamine B_1 associée a l'acide indol-β-acétique et a la kinétine, provoque des perturbations plus importantes. Le méristème de la gemmule demeure inactif, comme en l'absence de vitamine, tandis qu'un des méristèmes axillaires cotylédonaires produit une pousse.

La phyllotaxie de cette pousse est plus ou moins gravement pertubée, feuilles bifides, dissociation et même fasciation.

Aucune pousse n'est du type plagiotrope — distique, toutes sont orthotrope — spiralées; la perturbation phyllotaxique est dans le sens d'une augmentation du nombre des hélices foliaires. Lorsque chaque substance est ajoutée au milieu, à la concentration 10^{-7}, il a été observé cinq fasciations (*photos* 6 et 7) et trois dissociations sur les 30 plants obtenus ([2]), les autres ayant fréquemment des feuilles doubles ou des feuilles jumelées. L'activité initiatrice du méristème cotylédonaire se trouve augmentée de façon importante par l'association de ces trois produits qui, seuls ou associés deux par deux, n'ont pas du tout la même action. Il est assez curieux d'observer que le méristème terminal de la gemmule se développe avec l'association acide indol-β-acétique kinétine d'une part, vitamine B_1-kinétine d'autre part, mais demeure inactif avec l'association de ces trois substances.

Le mécanisme de ces actions réciproques reste à élucider.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) Le milieu utilisé est le suivant : Knop 1/2, solution de microéléments de Heller, 2 % de glucose. Les cultures ont été soumises à un éclairage de 2 000 lx pendant 14 h sur 24.

([2]) Cette proportion, quoique modeste est de loin supérieure à celle des fasciations spontanées.

([3]) Beauchesne, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 6, n° 3, 1960.
([4]) Engelbrecht-Conrad, *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 74, 1961, p. 42-46.
([5]) Gautheret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1381.
([6]) Pilet, *Bull. Soc. bot. Suisse*, 71, 1961, p. L 89.
([7]) Skoog-Miller, *Symp. Soc. exp. Biol.*, 2, 1957, p. 118.
([8]) Toponi, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3030.
([9]) Wickson-Thimann, *Physiol. Plant.*, 11, 1958.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de composés de type humique à partir d'extraits aqueux de* Melandryum silvestre (*Schkuhr.*) *Roehl.* Note (*) de MM. **Fernand Jacquin** et **François Mangenot**, présentée par M. Roger Heim.

Les extraits aqueux de feuilles de *Melandryum silvestre* sont le siège de transformations abiotiques donnant rapidement naissance à des produits noirs possédant certaines caractéristiques des substances humiques. En présence de sol et surtout d'argile, ces synthèses sont encore plus rapides et plus intenses et fournissent des composés appartenant à toutes les catégories de l'humus, même les plus évoluées.

On admet généralement que les substances humiques sont le résultat d'oxydations et de condensations se produisant dans le sol, en partie catalysées par sa fraction minérale et intéressant notamment les substances aromatiques libérées, soit par la dégradation de la lignine, soit par les synthèses microbiennes. La participation de composés solubles, par exemple de flavonoïdes, a été envisagée récemment [(1), (2), (3)]. Notre contribution s'inscrit dans cette dernière perspective qu'elle éclaire d'un jour particulier.

Préparation des extraits. — Nous les obtenons suivant trois techniques :

1. Macération de feuilles fraîches dans l'eau saturée de $CHCl_3$, à + 4°C pendant 24h.

2. Des feuilles séchées à + 20°C sont imbibées sous vide à l'aide d'eau distillée, puis la masse est exprimée après 3h de contact. La phase de latence des bactéries foliicoles est estimée à 4h (4).

3. Même technique qu'en 1, mais appliquée à des feuilles préalablement congelées à —10°C pendant 10 à 12 jours.

Dans tous les cas, le même rapport (1/20) est maintenu entre la teneur en eau — y compris l'humidité des feuilles — et la masse de matière végétale sèche utilisée. Par ailleurs les conditions expérimentales excluent toute action microbienne notable.

On obtient ainsi des liqueurs ambrées qui, abandonnées à l'air, à + 4°C en présence d'un peu de $CHCl_3$, prennent rapidement une teinte brun pourpre puis noire. Après 48h on observe un dépôt noir déjà abondant et dont le volume croît encore pendant quelques jours. Les caractéristiques de ces extraits sont indiquées dans le tableau I. Les précipités obtenus à partir de feuilles non congelées (méthodes 1 et 2) sont presque entièrement solubles dans NaOH 0,1 N et relativement riches en azote dont plus de 50 % sont sous forme non hydrolysable (HCl 6 N à + 110°C). Leurs solutions alcalines ont un spectre continu dans le visible et floculent en présence d'ions H^+ et Ca^{++} (20 méquiv/l). Le précipité obtenu en 3 est pauvre en azote et pour la majeure partie (75 %) insoluble dans NaOH.

TABLEAU I.

Composition des extraits de Melandryum.

		Extrait sec (*).	C/N (**).	Précipité (***).
1. Eau $CHCl_3$. Feuilles fraîches	Mai	287	18	6,3
	Décembre	212	29,3	14,3
2. Eau dist. Feuilles sèches :	Décembre	299	30,8	17,9
3. Eau $CHCl_3$. Feuilles gelées :	Décembre	183	75,3	16,5

(*) En milligrammes par gramme de feuille sèche à 105°C.
(**) C/N de la liqueur.
(***) En pour-cent de l'extrait sec, après deux mois d'exposition à l'air.

Des extraits frais ont été mis en présence de micromonolithes de différents sols.

Micromonolithes. — On prépare dans des récipients spéciaux des colonnes de terre de $20 \times 5 \times 1$ cm, constituées de sable quartzeux blanc, de sable ferrugineux récolté sur grès vosgien ou enfin d'un mélange dans le rapport 2/1 de ce même sable et de grès bigarré riche en argile. Chaque micromonolithe est imbibé en 15 mn environ d'un volume connu, voisin de 15 ml, d'extrait fraîchement préparé et filtré, puis la paroi antérieure du récipient est enlevée et la colonne est séchée à température ordinaire à l'aide d'un ventilateur. La dessiccation, pratiquement complète en 3 h, est poursuivie pendant 12 h au total. Le même cycle d'imprégnation-dessiccation est alors repris deux fois.

TABLEAU II.

Bilan du carbone (en milligrammes par gramme de sol).

Horizon (cm).	Sable blanc. Avant lessivage.	Sable blanc. Après lessivage.	Grès vosgien. Avant lessivage.	Grès vosgien. Après lessivage.	Grès bigarré. Avant lessivage.	Grès bigarré. Après lessivage.
0-5	2,48	1,29	3,13	1,72	4,16	2,82
5-10	2,56	1,14	3,51	1,65	3,95	2,60
10-15	4,16	0,83	2,78	1,61	3,28	2,58
15-20	0,41	0,95	1,54	1,63	2,01	2,39
Témoin	0,12		0,86		1,44	
Carbone apporté (*)	2,28	0,93	1,88	0,79	1,91	1,15
Carbone non lessivé (%)	40,8		42,0		60,0	

(*) Taux de carbone dans l'ensemble de la colonne.

Dans ces conditions, le sable blanc est uniformément teinté de gris noir sur les 12-15 cm supérieurs alors que, plus bas, il a pris une couleur gris jaune. Dans le cas du grès vosgien et du mélange, les mêmes zones se rencontrent, mais de moins en moins étalées, la couche supérieure étant plus réduite et plus sombre en présence d'argile. On assiste ainsi à une sorte de chromatographie spontanée des extraits. Les micro-

monolithes sont alors soumis à un abondant lessivage (600 ml d'eau en 12 h) et l'effluent dont les premières portions sont teintées passe bientôt incolore. A la fin de l'opération, toutes les colonnes présentent une teinte grisâtre de plus en plus pâle de la surface vers le bas.

Des micromonolithes lessivés et non lessivés ont été partagés, dans leur hauteur, en quatre zones de 5 cm dans lesquelles on a procédé au dosage du carbone organique (méthode Anne). Les résultats sont consignés dans le tableau II et montrent que, dans tous les cas, la proportion du carbone insolubilisé en 2 jours est très supérieure, en présence de sol, à celle que fournit un extrait aqueux maintenu en oxydation spontanée pendant 2 mois et cette proportion est encore plus élevée en présence d'argile.

Nous avons alors soumis les horizons 0-10 cm d'une part, 10-20 cm d'autre part, d'un micromonolithe de sable blanc à une extraction par $Na_4P_2O_7$ 0,1 M à pH 12 de manière à isoler les fractions acides fulviques et humiques de l'humine. Les chiffres ci-dessous montrent l'importance de cette dernière qui, en surface, correspond à plus des 2/3 du carbone total.

Horizon.	Carbone total.	Carbone extractible par $Na_4P_2O_7$.	Carbone non extractible par $Na_4P_2O_7$.
0-10 cm	1,29 %	0,45 %	0,84 %
10-20 »	0,83 »	0,57 »	0,26 »

On admet généralement que l'humine n'est pas extractible en raison de sa liaison avec les colloïdes minéraux du sol; or ces derniers font défaut dans le cas du sable blanc et la matière organique non extraite forme à la surface des grains de quartz une sorte de pellicule qui peut être séparée à l'état solide par centrifugation prolongée en présence d'eau. Par contre, elle ne semble pas pouvoir être détachée dans les mêmes conditions des argiles du grès bigarré.

Des études par électrophorèse ont été menées sur les dépôts des extraits de feuilles et sur les fractions isolées des micromonolithes. Nous en rendrons compte plus en détail dans une prochaine publication et nous contenterons de signaler que le lessivage des colonnes de sable a pour seul effet de réduire l'importance de la fraction brune mobile. Quant aux fractions grises elles ne semblent pas sans analogies avec les acides humiques extraits de l'horizon A 1 d'un chernozem.

Enfin des tests microbiologiques préliminaires montrent que les dépôts des extraits aqueux sont très résistants aux attaques aussi bien de cultures pures de Champignons, de Bactéries et d'Actinomycètes que de populations mixtes provenant de feuilles de *Melandryum* en décomposition.

Conclusion. — Il est bien établi que les feuilles vivantes et surtout sénescentes laissent diffuser à leur surface des substances hydrosolubles diverses. L'exemple de *Melandryum* montre comment, dans ces solutions

complexes, des processus physicochimiques peuvent donner naissance très rapidement à des produits sombres et que ces derniers, du moins lorsqu'ils sont formés dans le sol, ne peuvent être distingués de l'humus au sens strict. Il nous semble incontestable que de tels phénomènes doivent se produire dans les conditions naturelles et peuvent même y revêtir une certaine importance, en particulier dans les régions où le froid hivernal ralentit l'activité biologique du sol.

La présente Note pose ainsi les données d'un problème dont nous poursuivons l'étude, d'une part afin d'élucider la nature des processus physicochimiques que nous venons d'entrevoir, d'autre part afin de déterminer leurs interférences éventuelles avec l'activité microbienne de la phyllosphère et du sol.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) F. J. Stevenson, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 24, 1960, p. 472-477.

(2) K. I. Shekalov et V. P. Illjuveva, *Pochvovedenie*, n° 5, 1962, p. 40-50.

(3) A. Burges, H. M. Hurst, S. B. Walkden, F. M. Dean et M. Hirst, *Nature*, 199, 1963, p. 696-697.

(4) J. E. Crosse, *Ann. appl. Biol.*, 47, 1959, p. 306-317.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Nancy.*)

BIOMÉTRIE. — *Mise en évidence chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt de relations nouvelles pouvant servir à l'étude de la croissance relative.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mocquard**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude de la croissance relative des basis des péréiopodes des femelles de *P. dilatatus* démontre une dépendance des deux paramètres α et B. La forme de cette dépendance est étudiée.

Les individus étudiés ont été choisis parmi des animaux récoltés à Tours le 25 octobre 1959, pour l'étude de la croissance relative de tous leurs appendices. Les résultats présentés ici portent sur les basis des péréiopodes de 87 ♀. Les calculs sont faits sur la moyenne des logarithmes népériens des longueurs des articles symétriques, exprimées en dixièmes de millimètre. La longueur de référence choisie, comme dans un travail précédent sur *Oniscus asellus* ([1]) est la moyenne géométrique des longueurs des basis 2 à 6, dont le logarithme sera appelé « taille » dans la suite de cette Note.

En premier examen, l'ensemble de la croissance de chaque article peut être interprété par une seule droite de pente proche de 1. Pour réduire les écarts systématiques de groupes de points de part et d'autre de cette courbe moyenne de croissance, l'étude séparée en deux étapes des animaux impubères et adultes ne suffit pas. Il faut fragmenter le diagramme en 8 nuages de points, représentant ce que nous appellerons des « sous-étapes » : 4 pour l'étape juvénile et autant pour l'étape adulte (*figure*). Ce découpage est identique pour tous les basis — ainsi que d'ailleurs pour les ischions — et se retrouve avec des limites voisines pour les appendices des mâles. Les deux premières sous-étapes correspondent à des animaux dont la morphologie permet d'affirmer qu'ils appartiennent respectivement aux cinquième et au sixième stades d'intermue. Par la suite, la correspondance entre sous-étapes et stade devient de moins en moins stricte, le passage d'un groupe de points représentatifs au suivant se fait par un point anguleux ou une faible discontinuité et les animaux de deux sous-étapes successives ne semblent pas présenter des différences morphologiques bien tranchées.

Un examen sommaire montre que les paramètres α et B, obtenus par régression et associés à ces courts segments, présentent des variations notables et liées l'une à l'autre.

Le calcul met en évidence des corrélations linéaires entre ces deux termes. Quelle que soit la sous-étape l, selon le basis i considéré, on a

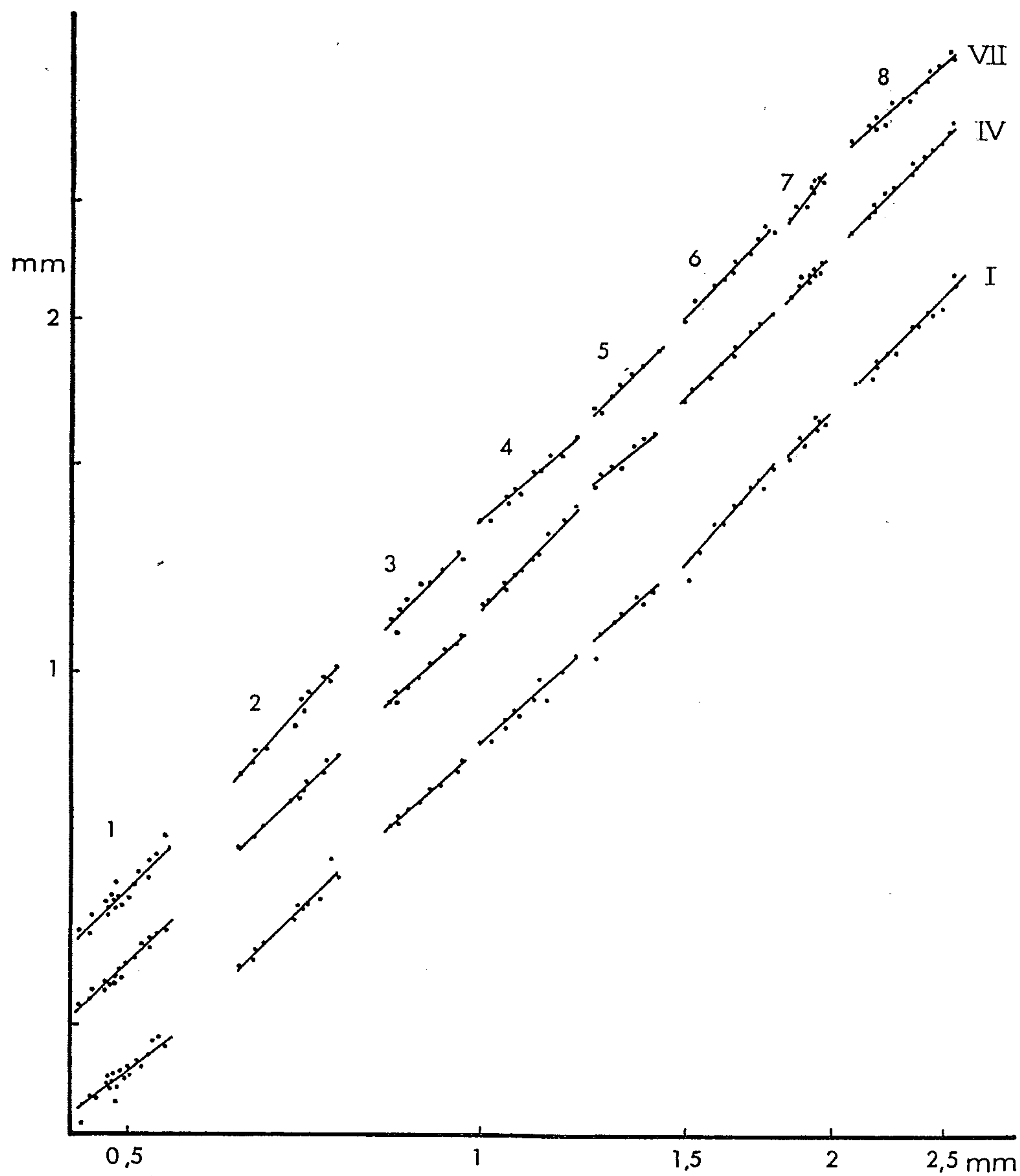
$$B_{il} = \theta_i \alpha_{il} + t_i,$$

avec une corrélation significative au niveau P = 0,99.

D'autre part, pour une sous-étape l, quel que soit le basis k considéré dans le groupe antérieur (1 à 4), on a $B_{kl} = \zeta_{al}\,\alpha_{kl} + z_{al}$, de même pour un des basis postérieurs h, $B_{hl} = \zeta_{pl}\,\alpha_{hl} + z_{pl}$.

Ces coefficients ne sont pas tous indépendants entre eux; en effet, on a les relations suivantes, avec également des corrélations hautement significatives :

$$t_i = \theta_i^0 \quad + m \; (\mu = -1{,}07;\; m = -0{,}20),$$
$$z_a = \rho_a \zeta_a + r_a \; (\rho_a = -0{,}97;\; r_a = 0{,}02),$$
$$z_p = \rho_p \zeta_p + r_p \; (\rho_p = -0{,}98;\; r_p = 0{,}03),$$
$$\zeta_p = \nu \zeta_a \quad + n \; (\nu = 0{,}56;\; n = -1{,}08).$$



Diagrammes de dispersion des basis I, IV et V, indiquant la division en sous-étapes. En abscisses la taille, en ordonnées la longueur de l'article. L'échelle verticale indiquée correspond au premier article, les courbes des deux autres sont décalées vers le haut.

TABLEAU I.

Les lignes se rapportent aux péréiopodes, les colonnes aux sous-étapes; α est le nombre supérieur, B l'inférieur. Les paramètres sont donnés avec trois décimales, bien que généralement α soit supérieur à 0,05.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1.....	0,784	1,029	0,840	0,895	0,942	1,175	1,699	1,003
	0,270	0,161	0,227	0,105	0,014	0,667	0,464	0,171
2.....	0,838	1,012	1,199	1,038	0,900	0,919	0,979	1,064
	0,224	0,069	0,469	0,141	0,203	0,167	0,002	0,259
3.....	0,937	0,962	1,089	1,028	0,997	0,938	0,837	1,039
	0,099	0,066	0,197	0,073	0,000	0,164	0,476	0,030
4.....	0,974	0,969	0,112	1,073	0,850	1,073	0,863	0,981
	0,059	0,083	0,208	0,148	0,425	0,175	0,432	0,095
5.....	1,173	1,028	0,882	0,905	1,022	1,040	1,173	0,974
	0,273	0,044	0,269	0,237	0,041	0,095	0,492	0,099
6.....	1,067	1,017	0,909	0,942	1,183	0,939	1,105	0,938
	0,093	0,018	0,212	0,158	0,459	0,194	0,287	0,215
7.....	0,964	1,065	0,988	0,870	0,965	1,008	1,227	0,878
	0,025	0,145	0,001	0,291	0,070	0,030	0,686	0,366

TABLEAU II.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
θ......	−2,462	−2,136	−2,605	−2,666	−2,291	−2,577	−2,793
l......	2,279	2,078	2,581	2,684	2,303	2,598	2,766

TABLEAU III.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ζ_a......	−1,141	−2,208	−2,028	−1,479	−3,036	−3,206	−3,656	−3,382
z_a......	1,171	2,140	1,990	1,427	2,952	3,162	3,561	3,340
ζ_p......	−1,427	−2,666	−2,581	−1,850	−2,464	−2,922	−3,260	−2,749
z_p......	1,411	2,693	2,550	1,902	2,459	2,930	3,320	2,783

Cet ensemble de relations permet d'exprimer α et B en fonction des constantes ainsi calculées. On a, en effet :

$$B_{il} = \theta_i \alpha_{il} + \mu\theta_i + m = \zeta_l \alpha_{il} + \rho\zeta_l + r,$$

équations d'où l'on peut tirer les valeurs

$$\alpha_{il} = \frac{(\rho\zeta_l + r) - (\mu\theta_i + m)}{i - l} \quad \text{et} \quad B_{il} = \frac{\rho\zeta_l\theta_i + r\theta_i - \mu\theta_i\zeta_l - m\zeta_l}{\theta_i - \zeta_l}.$$

On voit ici comment ces deux paramètres dépendent :

1° de l'ensemble des articles homologues considérés (les constantes μ et m caractérisent ainsi les basis);

2° de l'appartenance de l'article au groupe antérieur (constantes ρ_a, r_a) ou postérieur (ρ_p, r_p, ν, n);

3° de la sous-étape considérée (ζ_a);

4° du péréiopode auquel appartient l'article (θ).

On trouve une correspondance entre le système de division de la croissance avec la séparation classique en étapes juvénile et adulte, en remarquant la diminution nette que présentent les ζ_a, pendant les quatre sous-étapes terminales.

L'étude, actuellement en cours, de la croissance des autres articles dans l'un et l'autre sexes tend à montrer l'existence de relations de même nature et permettra peut-être de préciser la signification des coefficients.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) J.-P. MOCQUARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 772.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

GÉNÉTIQUE. — *Disparition du facteur* Gm (*a*) *du sérum de malades atteints de leucose aiguë myéloblastique.* Note (*) de MM. **Jacques Ruffié**, **Jean Ducos**, Mlle **Madeleine Varsi** et M. **Pierre Colombies**, transmise par M. Albert Vandel.

Les modifications des facteurs des groupes sériques Gm (a), Gm (b), Gm(x) ont été étudiées chez les sujets atteints de myélome multiple [1] ou de leucémie [[2], [3], [4]]. Les premiers auteurs se sont bornés à rechercher si ces états pathologiques avaient entraîné une modification de fréquence de ces facteurs. Les résultats obtenus sont assez contradictoires. Aussi, nous avons recherché les modifications des facteurs Gm d'un point de vue quantitatif, par la méthode de titrage bidimensionnel de Morten-Harboe [3], déjà utilisée pour nos travaux antérieurs [[5], [6], [7]].

Nous avons recherché le pouvoir inhibiteur des facteurs Gm(a) et Gm (b) chez cinq malades porteurs de leucose aiguë myéloblastique qui appartenaient tous au phénotype Gm($a+b+x-$).

Résultats. — 1. *Facteur* Gm(a). — Le tableau I résume les résultats obtenus en inhibant l'anticorps anti-Gm(a) [anti-Gm(a) SNagg 2123/anti-D n° 33] par des dilutions du sérum de nos quatre premiers malades.

Tableau I.

Dilution antigène.	Témoins			Malades						
				n° 1.	n° 2.		n° 3.		n° 4.	
	$a+b-x-$.	$a+b+x+$.	$a-b+x-$.	19-2-63.	22-10-62.	8-1-63.	2-8-62.	20-8-62.	24-8-62.	31-12-62
1/1	0	0	11	1	0	0	0	8	0	4
1/2	0	0	11	2	0	0	0	9	0	7
1/4	0	0	11	3	0	2	1	11	1	11
1/8	0	0	11	5	0	4	2	11	2	11
1/16	0	0	11	7	2	5	6	11	4	11
1/32	0	0,2	11	9	4	6	9	11	7	11
1/64	0	1,2	11	10	6	9	11	11	7	11
1/128	0,3	3,2	11	10	8	10	11	11	7	11
1/256	1,6	5	11	11	9	10	11	11	9	11
1/512	2	8	11	11	11	11	11	11	10	11

Dans tous les cas, l'antigénicité du facteur Gm(a) est nettement plus faible que celle des témoins du même phénotype, et même que celle de sujets Gm($a+b+x+$) qui présentent en général un pouvoir inhibiteur plus faible que les sujets Gm($a+b+x-$) dont font partie nos malades.

De plus, cet affaiblissement du facteur Gm (a) paraît s'accentuer au cours de la maladie, et amène la disparition complète du facteur.

L'évolution de l'antigénicité du facteur Gm(*a*) chez le malade n° 5, suivie pendant 14 mois, a été représentée sur la courbe n° 1. On voit que ce facteur s'affaiblit régulièrement au cours de la maladie et finit par disparaître.

Toutefois, le facteur réapparaît à la suite d'une transfusion de sang total (grâce, sans doute, à l'apport plasmatique), puis disparaît à nouveau. [Il faut rapprocher de ce fait le cas du malade n° 3 qui, ayant reçu uniquement des transfusions de globules *lavés*, n'a pas vu réapparaître le facteur Gm(*a*) dans son sang.] La réapparition éventuelle chez nos malades du facteur Gm(*a*) paraît donc liée à l'introduction de plasma dans l'organisme.

2. *Facteur* Gm(*b*). — Nous n'avons rencontré aucune modification du pouvoir saturateur de l'antigène Gm(*b*) chez nos cinq malades. Il semble donc que la modification des antigènes Gm observée soit très spécifique et limitée, au moins chez les cinq malades, au facteur Gm(*a*).

Discussion. — Chez certains malades atteints de leucose aiguë myéloblastique, nous avons noté un affaiblissement du facteur Gm(*a*) qui semble s'accentuer au fur et à mesure que la maladie évolue, au point qu'il finit par disparaître.

La modification antigénique ne peut pas provenir des transfusions sanguines car la plupart de nos examens ont été effectués avant toute transfusion. D'ailleurs, les transfusions de sang total ne pourraient qu'apporter un facteur Gm supplémentaire et non affaiblir un facteur existant. Ceci est particulièrement net chez notre cinquième malade qui était redevenu Gm(*a* +) dans les jours qui ont suivi les transfusions, pour retrouver le type Gm(*a* —) par la suite.

La modification d'antigénicité du facteur Gm(*a*) observée chez les leucémiques paraît donc liée à l'évolution du processus malin, et cela doit être rapproché de la modification des antigènes du système ABO qu'on rencontre aussi chez de tels malades [(8), (9), (10)].

Tout comme pour les modifications des facteurs érythrocytaires, on peut se demander si l'origine des anomalies rencontrées dans les facteurs Gm(*a*) n'est pas en rapport avec des modifications du métabolisme de certaines cellules du secteur hématopoïétique, elles-mêmes liées à des changements survenus dans le stock chromosomique qui paraît caractériser certains clones de cellules leucémiques.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) R. Audran, J. M. Fine, J. Moullec et C. Mathé, *Rev. Franç. Ét. Clin. et Biol.*, 6, n° 8, 1961, p. 807.
(2) A. Eyquem, J. Dausset et L. Podliachoux, *Vox Sang.*, 7, 1962, p. 362.
(3) M. Harboe, *Act. Path. Microbiol. Scand.*, 47, 1959, p. 199.

(4) C. Ropartz, R. Audran, L. Rivat, P. Y. Rousseau et J. M. Fine, *Vox Sang.*, 8, 1963, p. 627.

(5) J. Ruffié, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 403.

(6) J. Ruffié, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 584.

(7) J. Ruffié, J. Ducos et Mlle M. Varsi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 357.

(8) J. Ruffié, *Nouv. Rev. Franç. Hémat.*, 3, n° 6, 1963, p. 830.

(9) J. Ruffié, J. Ducos, R. Bierme, Mlle Y. Marty, Mme A. M. Salles-Mourlan et P. Colombies, *C. R. Soc. Franç. Hémat.*, séance du 17 février 1964.

(10) J. Ruffié et Mme A. M. Salles-Mourlan, *Comm. Societat Catalane de Biologia*, 17 mars 1964.

(Centre d'Hémotypologie
du Centre National de la Recherche Scientifique,
C. H. U. de Purpan, Toulouse.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude comparative de la stimulation du système réticulo-endothélial par différentes souches de corynebactéries anaérobies et d'espèces voisines* [1]. Note [*] de M. **André-Romain Prévot**, Membre de l'Académie et Mme **Jeanne Tran Van Phi** [2].

Dans un travail antérieur [3], il a été montré que les corps microbiens tués de *Corynebacterium parvum*, souche 936 B, injectés à très faible dose par voie veineuse chez la Souris, provoquaient une stimulation intense et prolongée de l'activité phagocytaire du S. R. E., avec augmentation du poids du foie et de la rate, et formation d'une infiltration histiolymphocytaire dans les organes. Comparés avec les autres agents stimulants, *C. parvum* se présentait alors comme le plus actif connu. Depuis cette époque, nous désignons la substance responsable de ce phénomène sous le nom de « réticulostimuline ».

Nous avons voulu voir si la synthèse de cette substance est l'apanage exclusif de la souche 936 B de *C. parvum* ou si d'autres espèces de *Corynebacterium* ou de genres voisins sont également capables de la synthétiser. Cette recherche a été poursuivie par la même technique que précédemment, c'est-à-dire la méthode d'Halpern et Biozzi au carbone colloïdal en utilisant la même souche de souris (Swiss).

Nous avons utilisé les souches suivantes pour comparer leur activité :

1. *C. anærobium* souche 3471, isolée d'un ganglion mésentérique d'un malade atteint de la maladie de Whipple [5];
2. *C. parvum* souche 936 B, isolée d'une septicémie;
3. *C. anærobium* souche 3103, isolée d'un ganglion inguinal d'un malade atteint de maladie de Whipple [4];
4. *C. pyogenes* souche 637 B, isolée d'une arthrite purulente coxo-fémorale;
5. *C. acnes* souche 958, isolée d'une pustule d'acné juvénile;
6. *C. diphteroides* souche 2764, isolée d'un kyste cervical suppuré;
7. *C. avidum* souche 1672, isolée par hémoculture anaérobie dans une septicémie;
8. *C. granulosum* souche 3024, isolée d'une pleurésie purulente;
9. *Propionibacterium pentosaceum* souche 14 *x* (souche historique);
10. *C. liquefaciens* souche 3011, isolée d'une infection bronchique;
11. *Actinobacterium israeli* souche 3128, isolée d'une actinobactériose faciale;
12. *C. diphtheriæ* var. *mitis* (Collection de l'Institut Pasteur);
13. *C. diphtheriæ* var. *intermedius* (Collection de l'Institut Pasteur);
14. *C. diphtheriæ* var. *gravis* (Collection de l'Institut Pasteur);
15. *Bifidobacterium bifidum* souche Co (souche historique).

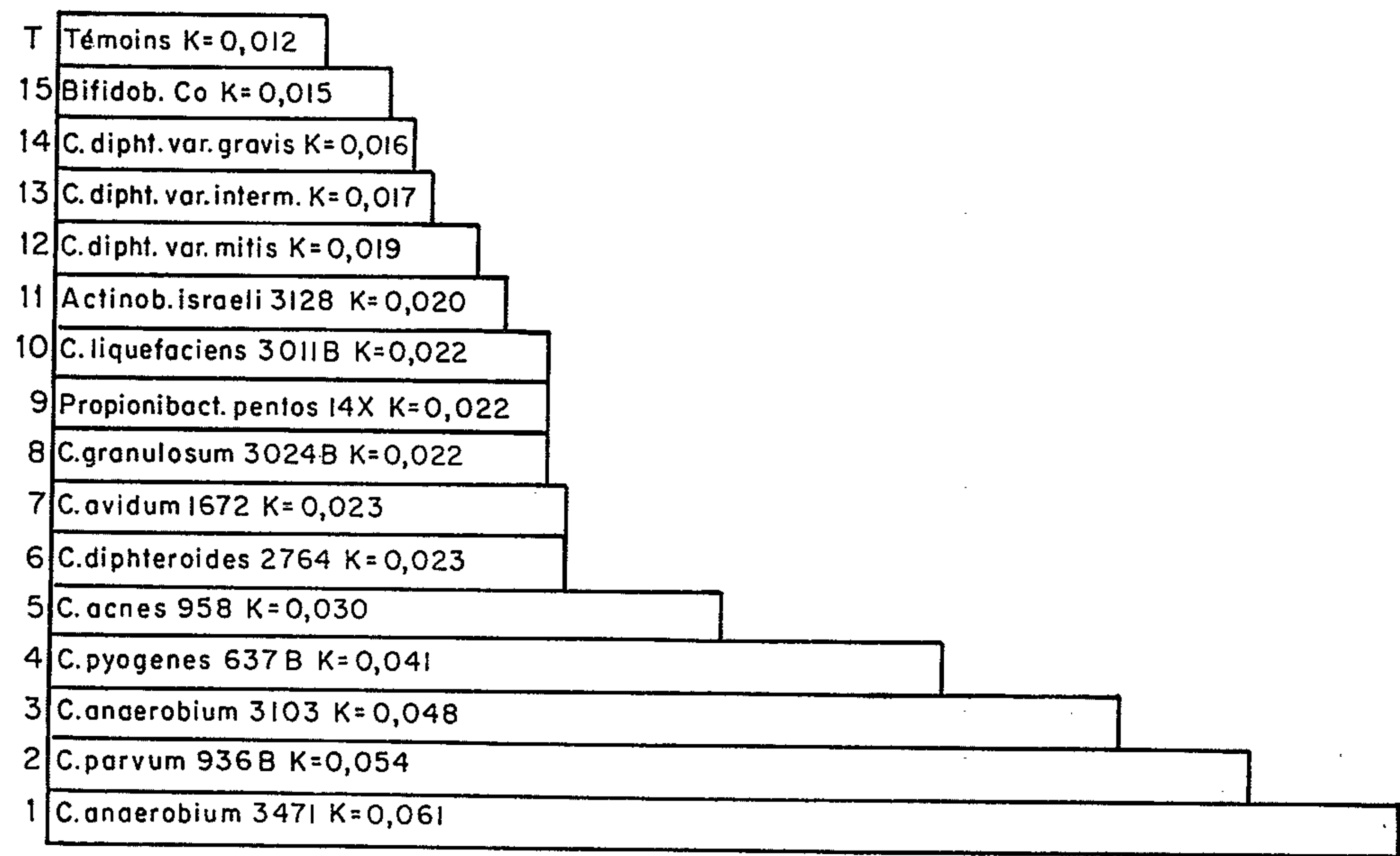


Fig. 1.

La mesure de l'activité de chacune de ces souches a été réalisée comparativement avec celle de *C. anærobium* 3103. Les résultats sont rassemblés dans le graphique I. La cinétique du phénomène est représentée dans le graphique II.

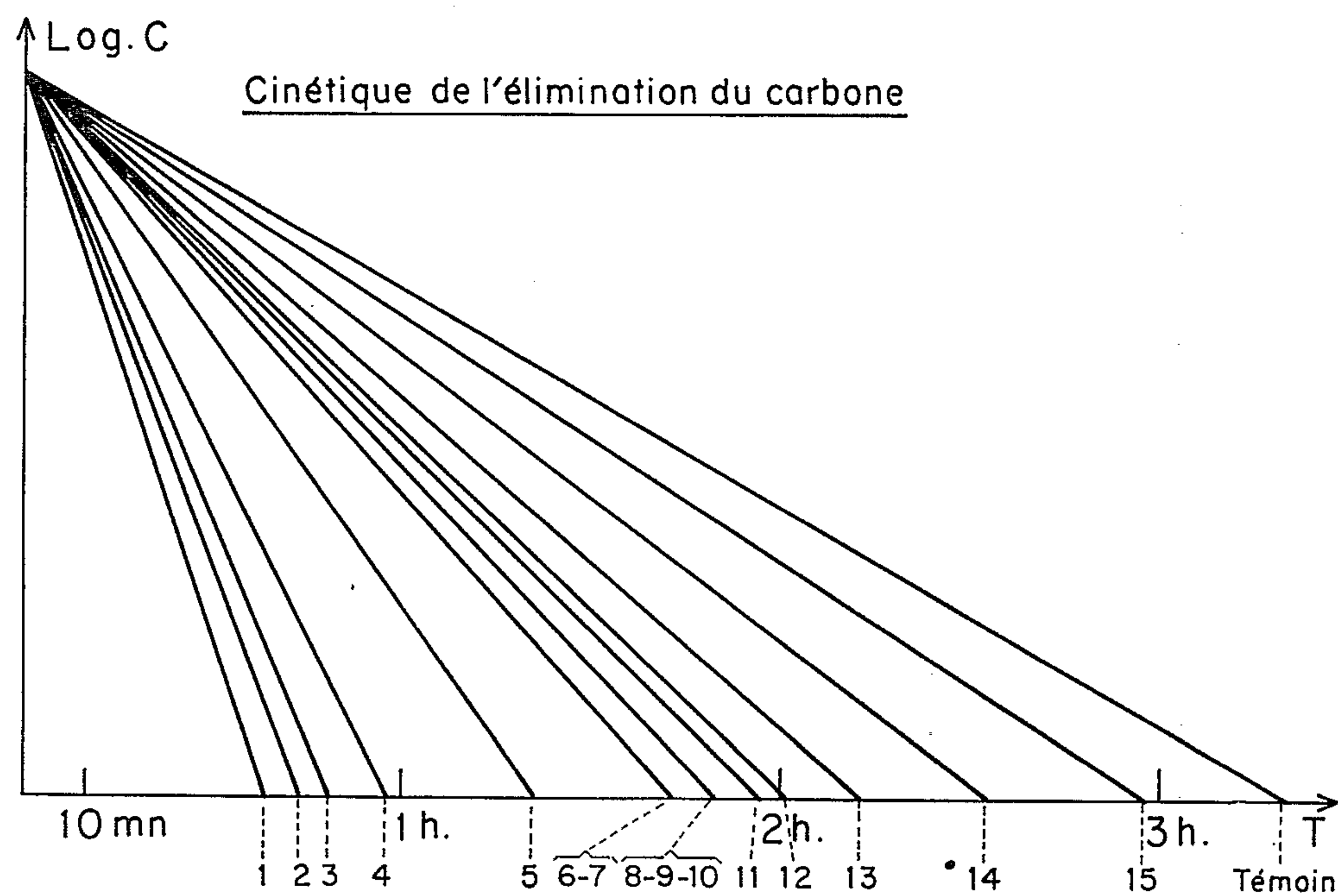


Fig. 2.

Interprétation des résultats. — Seuls les Corynebactéries anaérobies stimulent la fonction antixénique du S. R. E. d'une façon significative. *Bifidobacterium bifidum* n'a pratiquement pas d'activité. Les trois variétés de bacille diphtérique n'ont qu'une activité très faible. *Actinobacterium israeli* est à peine plus actif.

Les espèces *C. liquefaciens*, *C. granulosum*, *C. avidum*, *C. diphteroides* et *P. pentosaceum* ont une activité moyenne très semblable. *C. acnes* a une activité plus marquée. Vient ensuite *C. pyogenes*, puis *C. anærobium* souche 3103, puis *C. parvum* 936 B et enfin la plus active de toutes, *C. anærobium* souche 3471 qui au 5e et au 6e jour présente un coefficient de stimulation 0,061 (alors que la souche 936 B, considérée depuis nos recherches de 1963 comme la plus active des substances réticulo-stimulantes n'a comme coefficient de stimulation que 0,054).

Ces valeurs ne sont valables que pour un même élevage de souris Swiss : celui que nous avons utilisé est celui de Gif-sur-Yvette. On ne peut donc pas les confronter avec les nombres trouvés dans notre travail antérieur, poursuivi avec un autre élevage.

Résumé et Conclusions. — Les Corynebactéries anaérobies ont toutes une action réticulostimulante, mais à des degrés divers.

C'est *C. anærobium* qui présente la plus forte activité réticulo-stimulante, *C. diphtheriæ* et *Actinobacterium israeli* sont très peu actifs. *Bifidobacterium bifidum* ne l'est pas du tout. Ces données étaient très importantes à établir en vue de la sélection des souches destinées à la production de la réticulostimuline. Elles sont également intéressantes du point de vue de la systématique de ce groupe en montrant une grande homogénéité dans la synthèse de la réticulostimuline avec une légère parenté avec les Corynebactéries microaérophiles de l'acné avec les *Propionibacterium*.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Fonds Belge des Interventions scientifiques.

(2) Avec l'aide technique de H. Thouvenot.

(3) A.-R. Prévot, B. Halpern, G. Biozzi, C. Stiffel, D. Mouton, J. C. Morard, Y Bouthillier et C. Decreusefond, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 13.

(4) J. Caroli, A.-R. Prévot, C. Julien, M. Sébald et J. Étève, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 329.

(5) Vallat et coll. (sous presse).

(*Institut Pasteur, Service des Anaérobies.*)

BIOCHIMIE. — *Étude cinétique de la réaction photochimique libérant l'oxygène au cours de la photosynthèse.* Note (*) de Mme **Anne Joliot** et M. **Pierre Joliot**, présentée par M. Jean Roche.

L'étude des cinétiques initiales de fluorescence et des échanges d'oxygène chez *Chlorella pyrenoidosa* permet de montrer que la réaction photochimique responsable de l'émission d'oxygène n'est apparemment pas du premier ordre. Une interprétation satisfaisante sur le plan quantitatif est proposée.

On sait que le processus photosynthétique comporte au moins deux réactions photochimiques sensibilisées par des pigments différents. L'une de ces réactions (Syst. I) est associée au processus d'assimilation du gaz carbonique, l'autre réaction (Syst. II) conduit à la libération d'oxygène. Dans un travail antérieur, l'un de nous a pu montrer que, même pendant les phases transitoires, la vitesse d'émission d'oxygène donne une mesure satisfaisante de la vitesse de la réaction photochimique (Syst. II), les réactions thermiques intermédiaires n'étant généralement pas limitantes ([1]). Divers auteurs ([2]) ont montré que, aux faibles intensités lumineuses, la fluorescence de la chlorophylle suivait des variations complémentaires de celles de la vitesse d'émission d'oxygène. Cette complémentarité est particulièrement nette au début de la période d'illumination pendant laquelle on observe un jet d'oxygène [([3]), ([4])]. La fluorescence semble donc liée directement à l'état du complexe photochimique libérant l'oxygène ([5]). En conséquence, on peut suivre la cinétique de la réaction photochimique (Syst. II) soit par des mesures de fluorescence, soit par des mesures d'échanges d'oxygène. Les expériences qui vont être décrites ont été effectuées sur *Chlorella pyrenoidosa.*

1. *Fluorescence.* — La réaction photochimique (Syst. II) est directement associée à des réactions thermiques qui assurent soit la transformation des produits photochimiques primaires soit la régénération du complexe photosensible. Il est cependant possible d'isoler l'étape photochimique par différents procédés.

a. Certains inhibiteurs sont connus pour bloquer spécifiquement la réaction d'émission d'oxygène (*o*-phénantroline, phényluréthane, dinitrophénol, c. m. u.). Ces inhibiteurs accélèrent considérablement la montée de fluorescence initiale (*fig.* 1). En présence de fortes concentrations de ces inhibiteurs, la cinétique de montée de fluorescence ne dépend plus que de constantes de vitesse photochimiques. Cette cinétique traduit alors la destruction du complexe photosensible, les réactions thermiques de régénération étant totalement bloquées.

b. Morin a pu montrer qu'aux très fortes intensités lumineuses les cinétiques de fluorescence, en présence ou en l'absence d'inhibiteur devenaient identiques, les constantes de vitesse des réactions thermiques étant alors négligeables devant celles des réactions photochimiques ([6]).

c. La réaction photochimique peut être découplée des réactions thermiques en travaillant à très basse température. A — 70°C, les cinétiques initiales de fluorescence sont analogues à celles observées en présence d'inhibiteurs. Dans les trois cas expérimentaux cités, les cinétiques de fluorescence présentent un point d'inflexion plus ou moins marqué montrant que la réaction n'est pas du premier ordre.

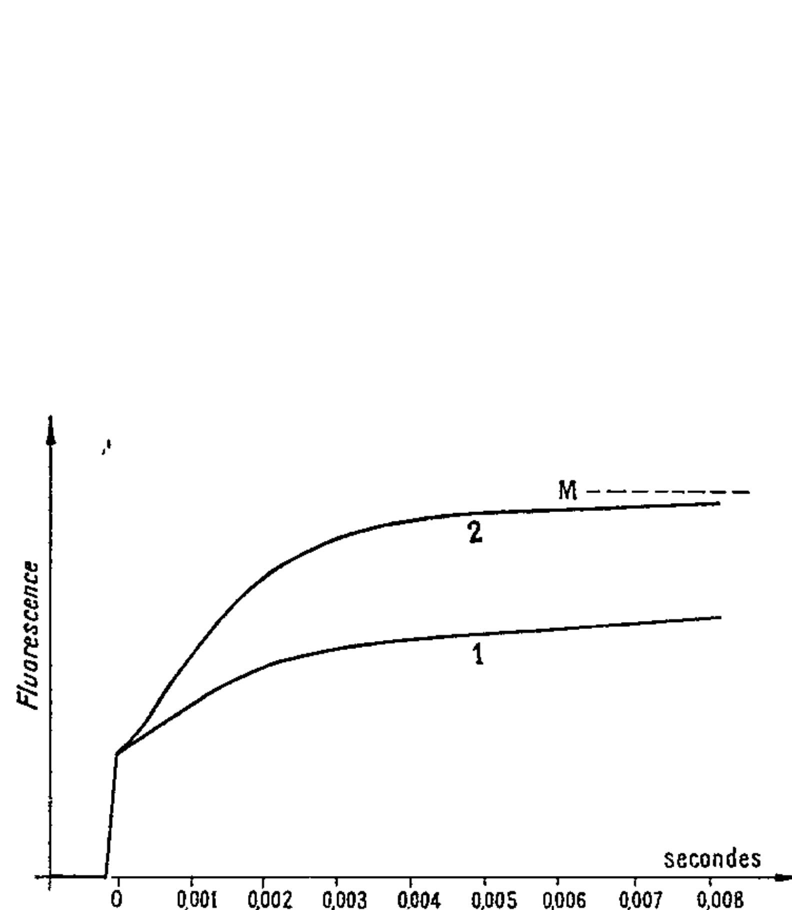


Fig. 1.

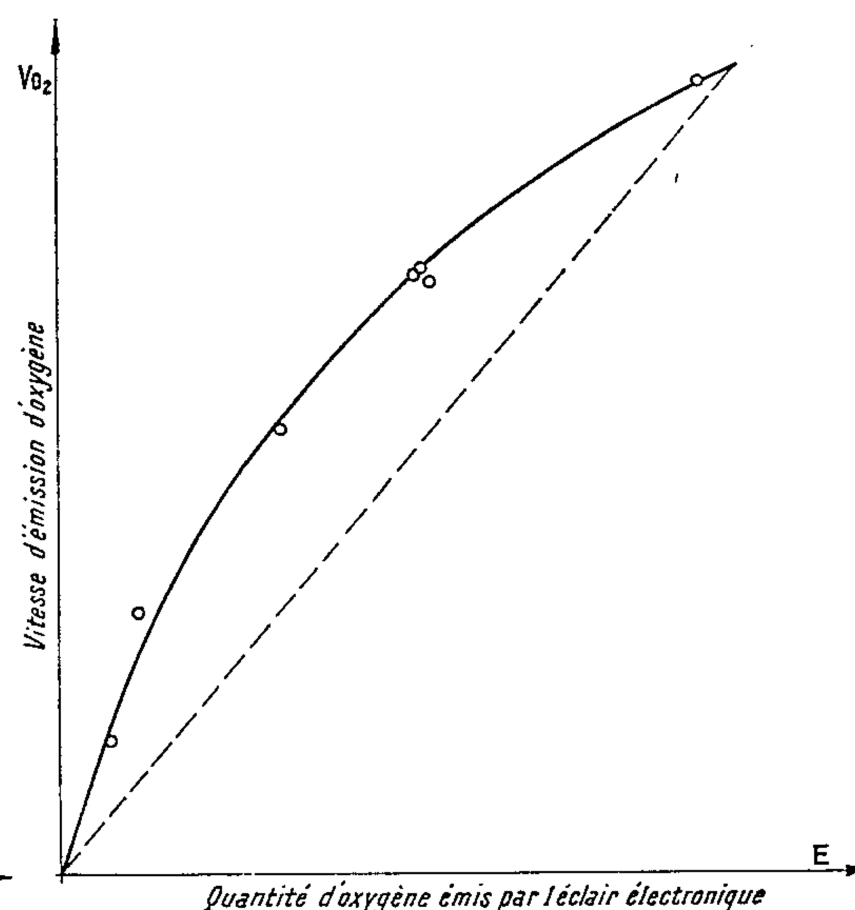


Fig. 2.

Fig. 1. — Cinétique initiale de fluorescence en l'absence ou en présence d'inhibiteurs. 1, algues normales; 2, algues inhibées par de l'orthophénantroline 10^{-4} m.

Fig. 2. — Vitesse d'émission d'oxygène en fonction de la concentration du complexe photochimique (E).

2. *Mesure des échanges d'oxygène*. — Des algues illuminées par un éclair électronique de courte durée et d'intensité saturante (1/10 000 de seconde, 50 J) produisent une quantité d'oxygène égale en moyenne au 1/1500 de la concentration de chlorophylle totale [([7]), ([4])]. Pendant la durée de l'éclair les réactions de régénération du complexe photochimique n'ont pas le temps de s'effectuer. On peut donc admettre que cette quantité d'oxygène est limitée par la quantité de complexe photochimique présente au moment de l'éclair. Dix photons étant nécessaires pour libérer une molécule d'oxygène, on peut estimer que la concentration du complexe photochimique est voisine du 1/100 de la concentration de chlorophylle. Un certain nombre d'expériences (*fig.* 2) ont été effectuées en mesurant dans les mêmes conditions la vitesse d'émission d'oxygène d'algues éclairées en faible lumière (V_{O_2}) et la quantité d'oxygène

dégagée à la suite d'un éclair électronique (E). En choisissant convenablement les conditions expérimentales, il est possible de faire varier dans de fortes proportions la vitesse d'émission d'oxygène pour une même intensité lumineuse ([8]). On peut alors mettre en évidence une fonction $V_{O_2} = f(E)$ (*fig.* 2) qui est indépendante du mode expérimental choisi. Cette fonction n'est pas linéaire, ce qui confirme que la réaction photochimique n'est pas du premier ordre.

3. *Interprétation.* — La concentration du complexe photochimique étant beaucoup plus faible que celle de la chlorophylle, l'énergie photique absorbée par celle-ci doit être transmise au complexe par un grand nombre

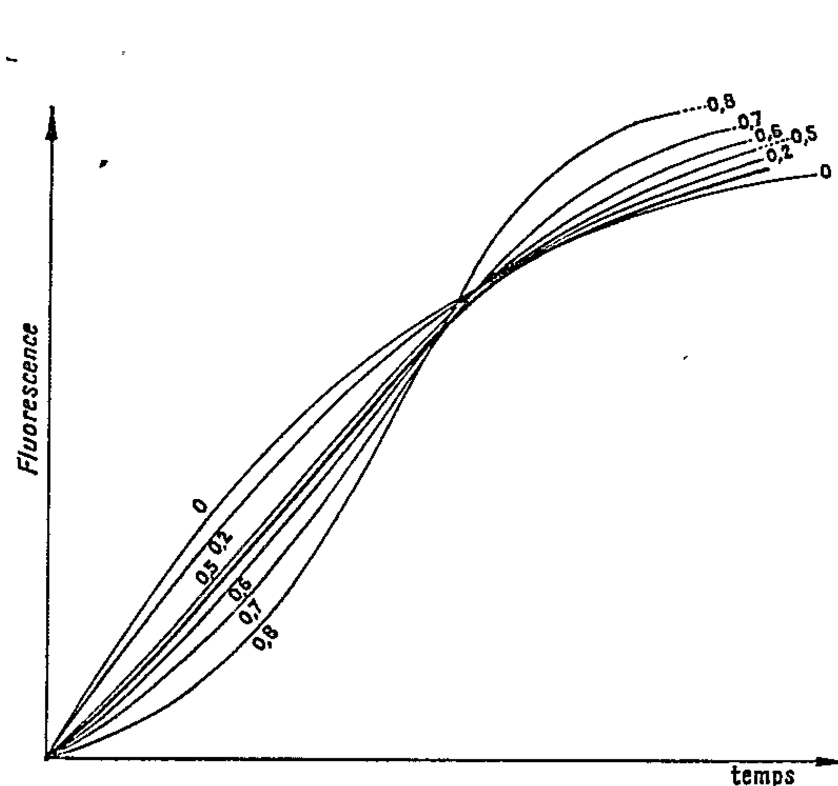


Fig. 3.

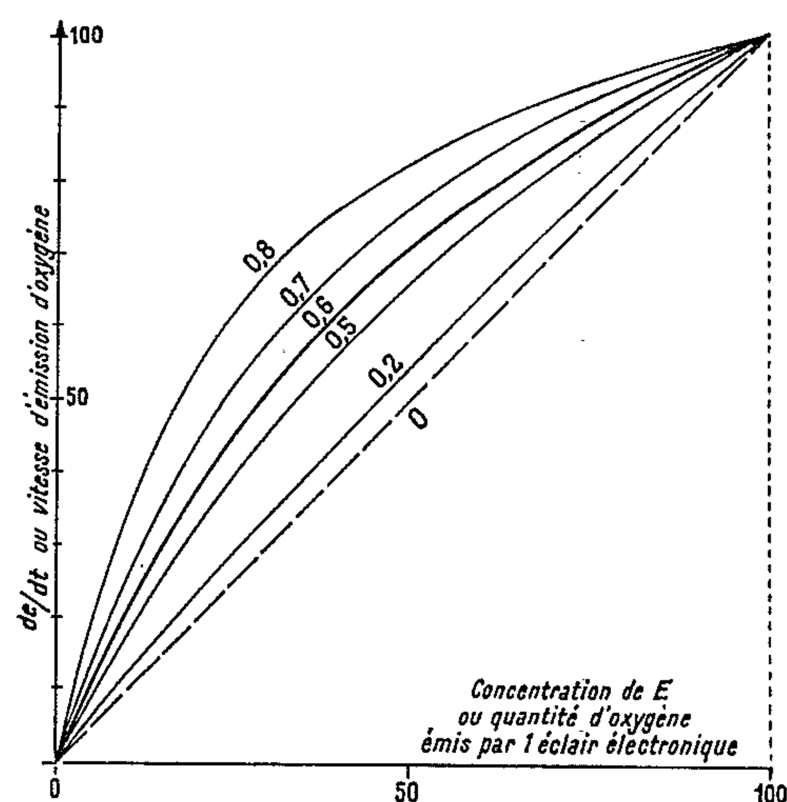


Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes théoriques représentant les cinétiques initiales de fluorescence pour différentes valeurs de p. Les calculs ont été effectués en supposant que la valeur maximale de fluorescence est indépendante de p. La courbe en trait fort représente une cinétique expérimentale.

Fig. 4. — Courbes théoriques représentant la vitesse d'émission d'oxygène en fonction de la concentration du complexe photochimique pour différentes valeurs de p. La courbe en trait fort est expérimentale.

de transferts sucessifs. On peut supposer que ces complexes sont constitués par une molécule de chlorophylle particulière associée au composé photosensible. Les voies d'évolutions possibles pour l'énergie absorbée par le complexe photochimique sont les suivantes :

a. Le complexe est actif sur le plan photochimique. La probabilité des autres voies de dissipation peut être considérée comme négligeable.

b. Le complexe vient d'absorber un photon. La réaction photochimique n'est plus possible et l'énergie peut être dissipée par fluorescence et par conversion interne. Il faut cependant retenir une autre voie possible d'évolution. Le photon peut être transféré à une molécule de chlorophylle voisine. Il est alors susceptible, par transferts successifs, d'être absorbé

par un autre complexe photochimique actif ou non actif. L'analyse mathématique de cette hypothèse conduit aux équations suivantes :

$$V = kie(1 + e'p + (e'p)^2 + \ldots + (e'p)^n = kie\frac{1}{1 - e'p}, \quad (1)$$

$$e + e' = 1, \quad (2)$$

$$F = k'ie'\frac{1}{1 - e'p}; \quad (3)$$

V, vitesse de la réaction photochimique; e, concentration des complexes actifs; e', concentration des complexes désactivés; p, probabilité pour un photon absorbé par un centre e' d'être retransmis et absorbé par un autre centre e ou e'; F, fluorescence; i, intensité lumineuse; k et k', constantes.

1° Si les réactions thermiques sont bloquées (inhibiteurs), on a $V = -de/dt$. On peut alors intégrer l'équation (1) (conditions aux limites $e = 1$ pour $t = 0$).

$$-p + (1 - p)\ln e + ep = -kit.$$

Cette équation permet de calculer F en tenant compte de l'équation (3).

2° L'équation (1) donne directement la relation liant la vitesse d'émission d'oxygène (proportionnelle à V) à la concentration de E. Il faut noter que, pour un photon absorbé par un centre e', la somme des probabilités de fluorescence et de transfert à une molécule voisine est forcément inférieure à 1. Le cas particulier $p = 1$ est donc évidemment exclu. Dans le cas particulier $p = 0$, la réaction photochimique est du premier ordre. En fait, la comparaison des résultats expérimentaux avec les courbes théoriques montre qu'on peut estimer la valeur de p à $0,55 \pm 0,05$ (*fig.* 3 et 4). La concordance de mesures de p dans les deux cas peut être considérée comme très satisfaisante étant donnée l'indépendance expérimentale des deux déterminations. La valeur de p est susceptible de varier en fonction des conditions de culture des algues. Les valeurs observées sont cependant toujours comprises entre 0,4 et 0,65.

En conclusion, l'hypothèse proposée implique que les centres photochimiques ne sont pas séparés les uns des autres par des barrières infranchissables à l'énergie photique. On peut même supposer, en raison de la valeur élevée de p que les centres photochimiques sont assez rapprochés les uns des autres ou qu'ils font partie d'une même structure.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) P. Joliot, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 570.
(2) H. Kautsky et A. Hisch, *Naturissensch.*, 19, 1931, p. 964.
(3) R. Delosme, J. Lavorel et P. Joliot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1409.
(4) P. Joliot, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 584.
(5) L. Duysens et H. Sweers, in *Studies on Microalgic and Photosynthetic Bacteria Plant and Cell Physiology*, University of Tokyo Press, 1963, p. 353 et 372.
(6) P. Morin, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(7) R. Emerson et W. Arnold, *J. Gen. Phys.*, 15, 1932, p. 391 et 16, 1932, p. 191.
(8) A. Joliot, *Thèse de 3e cycle* (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les polyols formés dans la fermentation lactique des glucides.* Note (*) de MM. **Émile Peynaud** et **Guy Guimberteau**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Il était connu que les bactéries hétérolactiques forment toujours du glycérol et du butanediol-2.3 dans la fermentation lactique du glucose et des pentoses, ainsi que du mannitol dans la fermentation lactique du fructose; on pensait, par contre, que les bactéries homolactiques ne forment pas de polyols ou seulement des traces de glycérol. Dans une étude des produits secondaires de la fermentation des glucides par des bactéries lactiques isolées de raisins, de moûts et de vins, actuellement abordée par l'un de nous, nous avons observé la présence constante de divers autres polyols, variables en nature et en quantité suivant l'espèce des bactéries et surtout suivant les glucides fermentés. La détection de ces substances par chromatographie de partage sur papier indique la formation courante d'érythritol et d'arabitol, et celle de mannitol à partir d'autres glucides que le fructose. Les bactéries étudiées (21 souches) comprenaient des coques et des bacilles, homolactiques et hétérolactiques, appartenant aux genres *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Leuconostoc*, *Lactobacillus*; les glucides utilisés étaient les suivants : glucose, fructose, arabinose, xylose. Le milieu nutritif employé était à base de caséine hydrolysée et d'extrait de levure et contenait les matières minérales nécessaires; il était ajusté à pH 4,6.

La bonne séparation chromatographique des polyols nécessite la fixation des cations et des anions sur résines échangeuses d'ions. Les glucides restants sont fixés sur résine anionique sous forme hydroxylée. L'utilisation de papier imprégné d'acide borique permet d'ailleurs une bonne séparation des polyols et de petites quantités d'hexoses. Le solvant utilisé est le mélange acétate d'éthyle, acide acétique, eau (6, 3, 2); durée de développement : 18 h en chromatographie ascendante; dans ces conditions, le R_f du glycérol est 0,56, de l'érythritol 0,41, de l'arabitol 0,36, du mannitol 0,28. La révélation est réalisée soit par oxydation periodique et pulvérisation de permanganate de potassium en solution aqueuse à 1 % (taches brunes sur fond blanc après élimination de l'excès de permanganate par lavage), soit par pulvérisation d'amino-2-diphényle dans l'acétone et chauffage à 100-110°C (taches jaunes sur fond brun clair). L'estimation quantitative est faite par comparaison visuelle avec une gamme de taches correspondant à des quantités croissantes. L'identification a été poursuivie après une première séparation chromatographique

sur papier épais et élution; le produit pur obtenu a été ensuite chromatographié en mélange avec la substance de référence. Nous n'avons pas observé ainsi de séparation avec les divers solvants utilisés, ce qui permet de supposer que les produits identifiés sont bien les polyols indiqués; la vérification de la nature de ces substances par d'autres techniques (formation de dérivés, spectre infrarouge) est en cours.

Le tableau suivant donne des exemples des résultats obtenus; les valeurs sont des millimoles par litre.

		Estimation chromatographique.				
		Glycérol.	Érythritol.	Arabitol.	Mannitol.	Dosage butanediol-2.3.
Coque hétérolactique : *Leuconostoc mensenteroides.*	Glucose....	10	15	0,5	3	3,7
	Fructose...	10	10	0	50	3,0
	Arabinose...	30	0	0	0	0
	Xylose.....	20	2	1	0	1,5
Bacille homolactique : *Lactobacillus casei.*	Glucose....	10	1	0	5	0
	Fructose...	5	1	0	10	0,2
	Arabinose...	20	0	0	0	0,6
	Xylose.....	2	0	0	0	0
Bacille hétérolactique : *Lactobacillus sp.*	Glucose....	10	10	1	5	4,5
	Fructose...	10	4	0	50	5,2
	Arabinose...	5	0	0	0	3,9
	Xylose.....	10	0	0	0	1,2

La formation de polyols, envisagée qualitativement ou quantitativement, ne peut pas servir d'élément de caractérisation des bactéries lactiques; elle ne permet pas de différencier les coques et les bacilles, les bactéries homolactiques ou hétérolactiques; dans chaque genre, cette formation n'est pas en relation avec les caractères habituels permettant de définir des espèces différentes. Ce n'est donc pas un caractère spécifique d'une bactérie, mais de toute fermentation lactique. Les bactéries homolactiques elles-mêmes peuvent former ces divers polyols, notamment du glycérol et du mannitol, quoique en quantités généralement un peu plus faibles. Le caractère homofermentatif n'est pas lié à l'absence totale de certaines enzymes, mais simplement à la faiblesse de leur taux; d'ailleurs, il existe toujours des intermédiaires entre les types d'homo- et d'hétérofermentation et les tests de distinction sont arbitraires.

Toutes les bactéries forment du glycérol, à une exception près, et elles en forment à partir de n'importe quel glucide; la formation peut être plus abondante avec les pentoses ou, au contraire, avec les hexoses. Le mannitol est présent dans les deux tiers des cas de fermentation; il est formé abondamment à partir du fructose et presque toujours en faibles quantités à partir du glucose. L'érythritol est également souvent représenté et parfois aussi abondamment que le glycérol; il est formé surtout à partir des hexoses, plus rarement à partir des pentoses. L'arabitol

a été caractérisé dans seulement un tiers des cas de fermentation; sa formation est très variable; il apparaît aussi bien dans les milieux avec glucose que dans les milieux à base de pentoses et presque jamais à partir du fructose. Enfin du butanediol-2.3 en petite quantité accompagne surtout la fermentation des hexoses.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(*Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux,*
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

IMMUNOLOGIE. — *Localisation intracellulaire des chaînes légères et des chaînes lourdes des γ-globulines.* Note (*) de M[lle] **Denise Buffe**, MM. **Pierre Burtin** et **Pierre Grabar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A l'aide d'immunsérums spécifiques marqués à l'isothiocyanate de fluorescéine et à la sulforhodamine, nous avons montré que les deux types de chaînes, chaînes légères et lourdes des γ-globulines, sont synthétisés ou stockés dans une même cellule mais dans des parties différentes de la cellule.

A l'aide des techniques d'immunofluorescence, nous avons poursuivi l'étude de la localisation cellulaire des différents constituants des immunoglobulines ([1]). On sait que les γ-globulines sont formées de deux types de chaînes : chaînes légères et chaînes lourdes qu'on peut isoler par chromatographie après rupture des ponts S = S qui les unissent ([2]). Les chaînes lourdes sont spécifiques des γ-globulines; les chaînes légères sont communes aux trois immunoglobulines. Chacune de ces chaînes a un ou plusieurs déterminants antigéniques qui permettent de les identifier séparément, notons en particulier que les déterminants antigéniques des protéines de Bence-Jones se retrouvent sur les chaînes légères ([3]).

Ces différentes chaînes, légères et lourdes, sont-elles formées dans une même cellule, ou dans des cellules différentes ? L'utilisation de deux fluorochromes, la fluorescéine et la rhodamine, fixés sur des anticorps de spécificité différente nous a permis de résoudre ce problème en mettant en évidence les deux chaînes dans une même cellule.

Matériel et Méthodes. — 1. *Les cellules.* — Ce sont des plasmocytes humains trouvés soit par ponction sternale chez des sujets atteints ou suspects de myélomes, soit sur des empreintes de rate, après ablation chirurgicale de cet organe pour anémie hémolytique. Après fixation (alcool éthylique : 5 mn), chaque préparation est marquée, successivement par des antisérums contre les chaînes lourdes et les chaînes légères.

2. *Les immunsérums.* — *a. Sérums anti-chaînes lourdes* (n[os] 275 et 145) : Ils proviennent de lapins immunisés avec des γ-globulines purifiées par chromatographie sur cellulose D. E. A. E. Ces antisérums contiennent des anticorps dirigés à la fois contre la partie spécifique des γ-globulines et contre la partie commune. Nous les avons rendus spécifiquement anti-γ-globulines, donc *dirigés uniquement contre les chaînes lourdes* en les absorbant soit par la β-2 A-globuline purifiée à partir du lait maternel, soit par la fraction C obtenue après passage sur colonne de D. E. A. E.-cellulose des γ-globulines dégradées par la papaïne.

Ces antisérums ont été couplés soit à l'isothiocyanate de fluorescéine, soit à la sulforhodamine.

b. Sérums anti-chaînes légères : Les immunsérums ont été préparés avec des protéines urinaires de sujets atteints de myélomes. Ces protéines étaient faites avant tout de protéines de Bence-Jones du type I ou du type II et contenaient un peu de γ-globulines urinaires dégradées. Nous avons ainsi obtenu des antisérums réagissant avec le type I et II des chaînes légères (sérum n°s 172 et 173) un antisérum dirigé uniquement contre la chaîne du type II (sérum n° 176). Ces antisérums ont été couplés à la sulforhodamine.

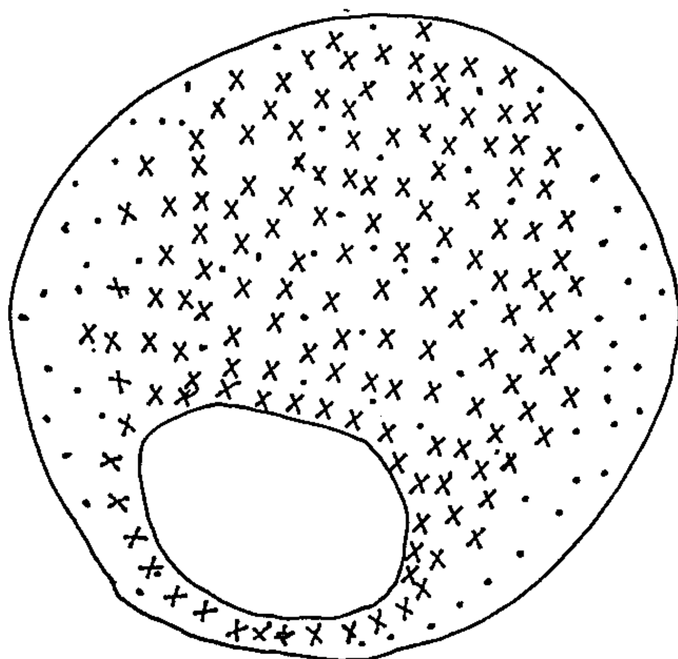


fig. 1

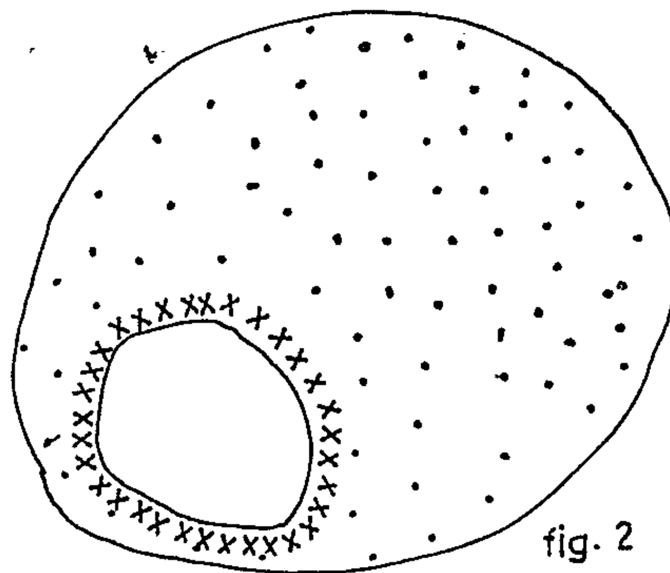


fig. 2

... chaînes lourdes
xxx chaînes légères

La plupart des expériences ont été faites en marquant successivement les lames par le sérum n° 173 ou 176 couplé à la sulforhodamine et le sérum n° 145 couplé à l'isothiocyanate de fluorescéine.

Résultats. — Nous avons étudié les plasmocytes de six malades, obtenus après ponction sternale dans quatre cas (trois myélomes et une hémopathie sans dysglobulinémie) ou trouvés sur les empreintes spléniques dans deux cas.

Dans tous ces cas nous avons constaté la présence simultanée des deux types de chaînes constituant les γ-globulines dans les mêmes cellules.

L'observation au fort grossissement (× 1000) montre dans cinq cas la juxtaposition de grains cytoplasmiques colorés les uns en rouge par la sulforhodamine les autres en vert par la fluorescéine et correspondant aux deux antisérums utilisés successivement. Ces grains de différentes couleurs sont dispersés dans tout le cytoplasme mais toujours avec un maximum périnucléaire. Dans quatre cas, ce renforcement périnucléaire correspond uniquement, ou presque, aux grains rouges caractérisant les chaînes légères. Les chaînes lourdes, plus rares dans l'espace péri-

nucléaire, occupent en règle et presque seules la périphérie de la cellule ou même une zone très limitée de la périphérie. Dans ces quatre cas (deux cirrhoses, une hémopathie sans dysglobulinémie et un γ-myélome avec prédominance de chaînes légères) les images correspondant aux chaînes légères paraissaient les plus importantes (*fig.* 1). Dans le 5e cas (un myélome) la différence ne nous a pas paru évidente, il nous a semblé qu'il y avait sensiblement autant de chaînes légères que de chaînes lourdes.

Enfin dans notre 6e observation (γ-myélome) nous n'avons pu discerner de grains différents; l'image était homogène mais conservait la même disposition en deux zones : l'une occupant la plus grande partie de la cellule correspondant à la partie spécifique des γ-globulines, l'autre plus étroite, périnucléaire correspondant à la partie commune aux immunoglobulines. Dans ce cas les chaînes lourdes occupaient une surface plus grande que les chaînes légères (*fig.* 2).

En résumé la synthèse ou le stockage des chaînes légères et des chaînes lourdes des γ-globulines se fait dans une seule cellule mais dans des parties distinctes de la cellule : ce pourrait être le corps de Golgi pour les chaînes légères : on sait en effet que ce corps est particulièrement développé dans la zone périnucléaire des plasmocytes.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) P. Burtin et D. Buffe, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 114, 1963, p. 171.
(2) G. M. Edelman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3, 1959, p. 155.
(3) D. E. Olins et G. M. Edelman, *J. Exp. Med.*, 116, 1962, p. 635.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur la culture organotypique d'une nouvelle tumeur de Rat* in vitro. Note (*) de MM. **Étienne Wolff**, Membre de l'Académie, **François Zajdela** et Mme **Marie-Françoise Sigot**.

L'hépatome de Zajdela, tumeur à croissance ascitique, associé à du mésonéphros d'embryon de Poulet de 8 jours 1/2, a été cultivé avec succès et repiqué pendant 8 mois; la tumeur prend alors une forme adénoïde.

Nous avons étendu l'étude du comportement de différentes tumeurs animales en culture *in vitro* [(1), (2)] à une nouvelle tumeur de Rat, très différente de celles étudiées jusqu'à maintenant. Il s'agit de la tumeur de Zajdela (3), un hépatome à croissance ascitique. Les cellules de cette tumeur prolifèrent sous forme de colonies cellulaires formant des îlots composés de plusieurs générations de cellules.

La tumeur est associée à du mésonéphros de Poulet de 8 jours 1/2 d'incubation et cultivée sur le milieu d'Ét. Wolff et K. Haffen (4), avec interposition de la membrane de l'œuf de Poule non incubé (5). Celle-ci est utilisée de deux façons différentes : soit en simple repli et les deux tissus sont au contact l'un de l'autre, soit en double repli et le tissu cancéreux, isolé du mésonéphros, se nourrit à travers la membrane. La tumeur cultivée seule se nécrose dès le 5e jour de culture. Associée à du rein embryonnaire de Poulet en simple repli, elle se multiplie et envahit activement les tissus sains. Elle s'infiltre tout d'abord dans le mésenchyme qui est un tissu assez lâche, puis peu à peu, pénètre jusque dans les tubes du mésonéphros qui disparaissent. En double repli, les explants tumoraux s'accroissent beaucoup et forment de vrais boutons volumineux qui s'incrustent dans la membrane et dépriment le mésonéphros sous-jacent. A l'histologie nous constatons la présence de nombreuses mitoses. Les noyaux sont de grande taille, clairs, de forme irrégulière et polynucléolés. La tumeur prend une forme adénoïde. Repiquée entre le 8e et le 10e jour de culture, sur milieu et mésonéphros frais, nous avons pu la maintenir pendant 20 repiquages, soit presque 8 mois. Le nombre des repiquages ne diminue en rien la multiplication des cellules de l'hépatome. Plusieurs cultures ont dû être dédoublées au cours de ces repiquages.

Cette tumeur à croissance ascitique s'adapte donc très bien aux conditions de culture organotypique. Le mésonéphros de 8 jours 1/2 est très favorable à sa multiplication et actuellement, nous essayons de voir si, associée à d'autres organes embryonnaires de Poulet, elle se comporte différemment.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Quatre îlots de l'hépatome non cultivé.

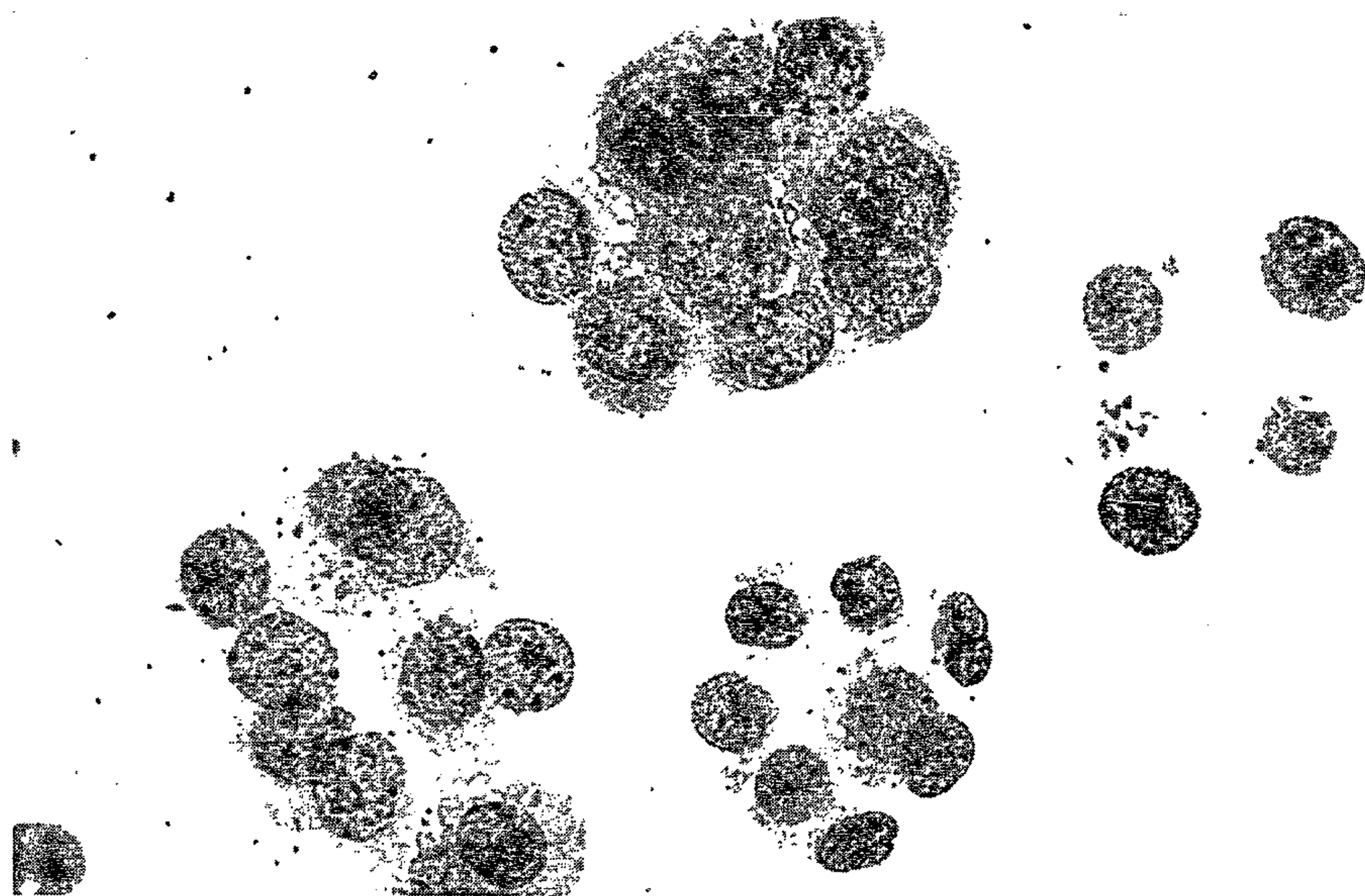
Fig. 2. — Association de la tumeur et du mésonéphros en simple repli après 8 jours de culture. Présence de mitoses atypiques. Formation d'un épais cortex de cellules cancéreuses à la surface de la culture avec début d'infiltration entre les tubes du mésonéphros.

Fig. 3. — Association de la tumeur et du mésonéphros en double repli après 5 mois de culture (17e repiquage). Le nodule cancéreux, important, présente, à côté de noyaux sains, des noyaux hypertrophiés pouvant atteindre une très grande taille.

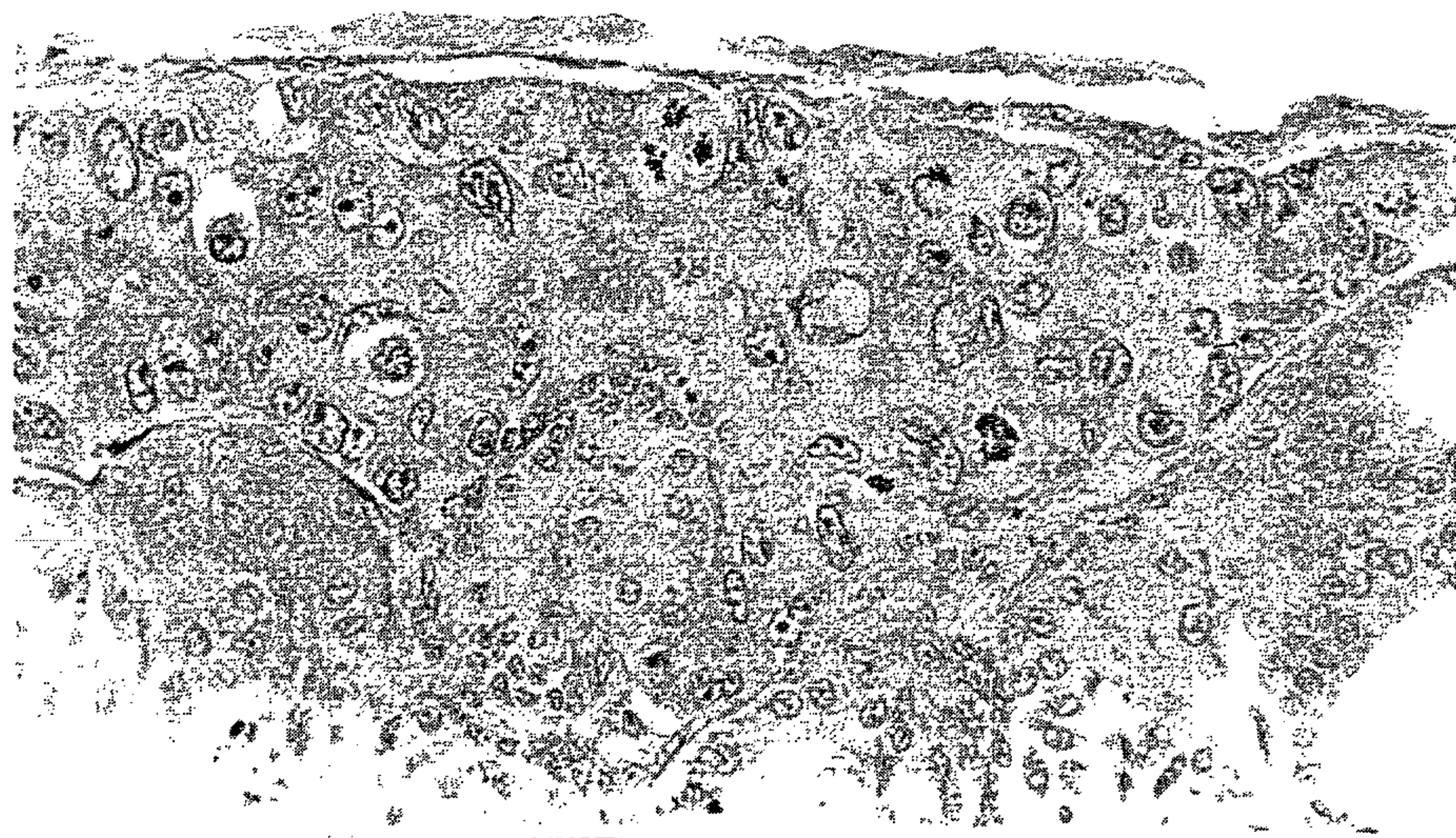
(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) ÉT. WOLFF et M.-F. SIGOT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 265-267.
(2) ÉT. WOLFF et M.-F. SIGOT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 960-962.
(3) F. ZAJDELA, *Colloque Franco-Soviétique*, in *Quelques problèmes posés par la cellule cancéreuse*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 47-76.
(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
(5) ÉT. WOLFF, *Develop. Biol.*, 3, 1961, p. 767-786.

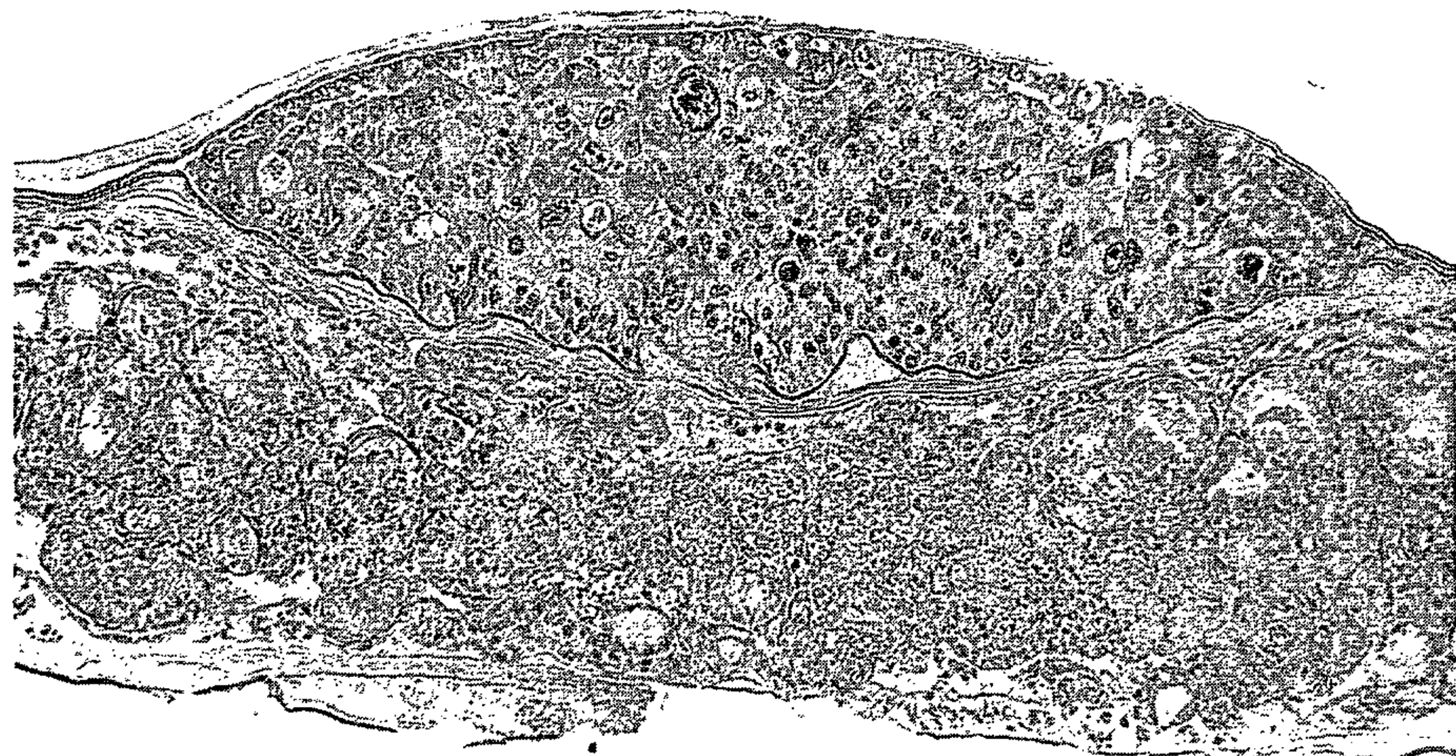
(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.* et *Laboratoire de Cytologie expérimentale de l'Institut du Radium.*)



1



2



3

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

MM. **Jean-Albert Gautier** et **René Lucas** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill*.

L'Académie est informée du **XXXVe Congrès international de Chimie industrielle**, qui aura lieu à Varsovie, du 15 au 19 septembre 1964.

M. **Henri Hermann**, Correspondant de l'Académie, fait hommage de la médaille frappée à son effigie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Léon Binet** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à notre Compagnie un livre de M. Lucien Mallet, intitulé *Métastases osseuses et tumeurs malignes des os* dont j'ai écrit l'*Avant-propos* et notre très regretté Confrère René Leriche l'*Introduction*.

L'auteur — et nous l'en félicitons — s'affranchit du pessimisme qui est trop souvent la règle devant ces cas et son solide Ouvrage est un sérieux dialogue entre les cliniciens et les cancérologues. Une longue expérience de l'auteur, des observations nombreuses, une illustration abondante, des conseils sérieux font que le livre de M. Mallet mérite bien d'être lu et étudié.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie**, le *Dictionnaire des difficultés de la langue française*, par Adolphe V. Thomas, sous la direction de Michel de Toro [1] ;

— par M. **Robert Courrier**, *L'Apport des médecins français d'Algérie dans le domaine médico-chirurgical, plus spécialement dans le domaine vasculaire*, dans le *Bulletin de la Société française de Phlébologie*, octobre-décembre 1963;

— par M. **Henri Villat**, de la part de M. John Carstoiu, un Ouvrage intitulé : *Fundamental topics in relativistic fluid mechanics and magneto-hydrodynamics* qui contient un Mémoire dont M. John Carstoiu est l'auteur : *Some new aspects of magnetohydrodynamic phenomena.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'Énergie atomique : Rapport C. E. A. n° 2335 : *Ensemble de comptage à enregistrement automatique*, par Bernard Pierre (Thèse, Grenoble); Rapport C. E. A. n° 2341 : *Étude des transformations des alliages uranium-niobium à faible teneur en niobium trempés depuis les domaines* γ *et* $\beta + \gamma_1$ *puis revenus à différentes températures. Comparaisons avec les alliages uranium-molybdène*, par Claude Collot (Thèse, Nancy).

2° Ministère des Affaires étrangères : *Direction générale des Affaires culturelles et techniques. Rapport d'activité* 1963.

3° *La Obra de Beauperthuy* (1807-1871).

4° *Le Jubilé du VIe centenaire de l'Université Jagellonne de Cracovie. Informateur.*

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Théodore Monod**, élu Membre libre le 25 novembre 1963, en remplacement de M. *Gaston Ramon*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **Président** donne lecture du décret en date du 10 janvier 1964 approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Je viens vous donner un bref compte rendu de la célébration du 4e Centenaire de la naissance de Galilée, organisée à Rome par l'Académie des Lincei du 26 avril au 2 mai.

A cette célébration une vingtaine d'Académies étrangères étaient représentées par leur Président.

L'Académie des Lincei ayant perdu récemment à la fois son Président et son Vice-Président, non encore remplacés, les cérémonies ont été présidées par l'Administrateur académique, le Professeur Mauro Picone assisté du Président du Comité National Giovanni Polvani.

La séance inaugurale a eu lieu au Palais Corsini siège de l'Académie, en présence du Président de la République Italienne. L'Académicien Giorgio Abetti parla de « Galilée précurseur de l'Astronomie Moderne ».

Au cours d'une autre séance, qui fut suivie d'une brillante réception à la « Villa della Farnesina », de très nombreuses adresses provenant des Académies étrangères invitées et des Académie et Faculté provinciales, furent remises.

D'autres réunions eurent lieu où des discours furent prononcés :

Galilée écrivain;

La mécanique galiléenne;

Les rapports de Galilée avec l'Académie des Lincei.

A la bibliothèque de l'Académie étaient exposés de très intéressants documents comportant des manuscrits premières éditions, dessins et autographes, ainsi que les originaux des condamnations de Galilée par le Saint-Office en 1616 et 1633 ainsi que le procès verbal d'une séance de l'Académie des Lincei du 24 mars 1616 où celle-ci affirmait sa solidarité avec Galilée.

Je ne saurais trop souligner la cordialité de l'accueil que nous avons reçu et le fait que l'Académie des Lincei a tenu à laisser à ses invités de très nombreuses heures de liberté pour leur permettre de visiter à leur gré Rome et la campagne romaine.

COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

Par la majorité des suffrages, MM. **Jean Lecomte**, **Jean Laval** pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Georges Champetier**, **Henri Bénard** pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **Jacques Tréfouël**, **Alfred Fessard** pour la Section des Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre libre vacante par la mort de M. *Louis Hackspill*.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine Séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 20 mai au lieu du lundi 18.

A 15 h 50 m. l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français la délégation française à l'Assemblée générale de l'Union géographique internationale qui se tiendra à Londres, du 21 au 28 juillet 1964, est ainsi constituée :

MM. Georges Poivilliers, Président de l'Académie des Sciences; Henri Gaussen, Correspondant ; Mme Jean Beaujeu-Garnier, MM. Pierre Birot, André Cailleux, Robert Capot-Rey, Georges Chabot, René Clozier, Roger Coque, Jean Corbel, Mlle Suzanne Daveau, MM. Jean Dresch, Henri Enjalbert, Roger Facon, Paul Fénelon, Myriem Foncin, Pierre George, Jean Gottmann, André Guilcher, Louis Hurault, Fernand Joly, André Journaux, Étienne Juillard, Jean Labasse, Georges Laclavère, François Mayet, Jean Meary, Pierre Monbeig, Paul Moral, Louis Papy, Charles-Pierre Péguy, Michel Philipponneau, Mme Picard, MM. Philippe Pinchemel, Xavier de Planhol, Jean Robert, Francis Ruellan, François Taillefer, Jean Tricart, Maurice Wolkowitsch.

Sur la proposition de la Commission permanente du Comité National de biochimie, la délégation française à l'Assemblée Générale de l'Union internationale de biochimie; qui se tiendra à New-York du 26 juillet au 1er août 1964, est ainsi constituée ;

MM. René Fabre et Jean Roche, Membres de l'Académie des Sciences; Pierre Grabar; Jean-Émile Courtois, Pierre Desnuelle; Roger Acher, Mlle Fernande Chatagner, MM. Raymond Dedonder, Jean-Pierre Ebel, Pierre Desgrez, Jean-Claude Dreyfus, Henri Jérome, Marian Jutisz, Jean Lavorel, Edgar Lederer, Pierre Malangeau, Paul Mandel, Nguyen Van Thoai, Yves Raoul, Georges Schapira.

La séance est levée à 16 h 35 m.

R. C.

(1) Éditions Larousse.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1964.

L'eau et la production végétale. Paris, Institut national de la Recherche agronomique, 1964; 1 vol. 24 cm.

Flore du Congo belge et du Ruanda-Urundi, préparée par le Comité exécutif de la Flore du Congo belge et le Jardin botanique de l'État. *Spermatophytes. Tableau analytique des familles*, par WALTER ROBYNS. Bruxelles, Institut national pour l'étude agronomique du Congo belge, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Aspects écologiques de la conservation de la nature en zone intertropicale, par WALTER ROBYNS. Extrait du *Bulletin des séances de l'Académie royale des Sciences d'Outre-Mer*, 1963, n° 5, Bruxelles; 1 fasc. 24,5 cm.

Les plantes utiles du Gabon, par WALTER ROBYNS. Extrait de *Economic Botany*, vol. 17, n° 1, 1963; 1 feuille 24,5 cm.

La flore, par WALTER ROBYNS. Extrait du *Livre blanc de l'Académie royale des Sciences d'Outre-Mer.* Bruxelles, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1963, n° 473. *Étude de la laque donnée par le thorium avec le sel trisodique de l'acide p-sulfophénylazochromotropique* (SPADNS). 2e partie : *Comportement en milieu salin et comparaison avec le milieu chlorhydrique*, par SOLANGE FLEURY; 1 tirage à part 27 cm.

Archives internationales de Physiologie et de Biochimie. Vol. LXXII, fasc. 1, 1964. *Constituants osmotiquement actifs des muscles adducteurs de* Mytilus edulis *adaptée à l'eau de mer ou à l'eau saumâtre*, par S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, GH. DUCHÂTEAU-BOSSON, CH. JEUNIAUX et M. FLORKIN. Liège, Imprimerie Vaillant-Carmanne, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

La mécanique rationnelle sur un espace à trois dimensions dans un espace riemannien à quatre dimensions, par JEAN LOISEAU, présenté par E. LEIMANIS. Offprint from *Archive for rational mechanics and analysis*, vol. 15, No. 4, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Les groupes sanguins. Techniques usuelles d'immunohématologie (2e édition), par JEAN-MARIE FINE, *in* Collection *Technique de base.* Préface par M. RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE. Saint-Mandé, Éditions de la Tourelle, 1964; 1 fasc. 15,5 cm.

Sir Henry Cavendish, par PIERRE LÉPINE et JACQUES NICOLLE, *in* Collection *Savants du monde entier.* Paris, Éditions Seghers, 1964; 1 fasc. 16 cm (présenté par M. Pierre Lépine).

Colloque international sur la rétention et la migration des ions radioactifs dans les sols, Saclay, 16-18 octobre 1962. Centre d'Études nucléaires de Saclay et Paris, Presses universitaires de France, 1963; 1 vol. 27,5 cm.

L'antibiogramme. Sensibilité et résistance des bactéries aux antibiotiques, par Y.-A. CHABBERT, *in* Collection *Technique de base.* Saint-Mandé, Éditions de la Tourelle, 1963; 1 fasc. 15,5 cm.

Pacific Basin biogeography. A Symposium, edited by J. LINSLEY GRESSITT. Honolulu, Bishop Museum Press, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Contribution de l'Institut Pasteur d'Algérie à la connaissance humaine du Sahara, 1900-1960, par EDMOND SERGENT et LOUIS PARROT. Alger, Institut Pasteur d'Algérie, 1961; 1 vol. 25 cm.

Œuvres choisies. II, de G. MARINESCO. Bucuresti, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Cromoplasticitatea, de ST. BĂLAN, S. RĂUTU si V. PETCU. Cu o prefata de ELIE CARAFOLI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Les nucléases. Application à l'étude des acides nucléiques, par MICHEL PRIVAT DE GARILHE, *in* Collection *Chimie des substances naturelles*. Paris, Hermann, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Pierre Lépine).

Oxydation des métaux, par JACQUES BÉNARD. Tome II. *Monographies*, avec la collaboration de JEAN HERENGUEL, PIERRE LELONG, JEAN MOREAU, JACQUES OUDAR, JEAN PAIDASSI, JEAN POULIGNIER, ADRIEN SAULNIER, ROGER SEGOND et DONALD WHITWHAM. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Fornlämningar och bebyggelse, av BJÖRN AMBROSIANI. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1964; 1 vol. 28 cm.

Encyclopédie bulgare abrégée en cinq volumes. Tome I. Sophia, 1963; 1 vol. 29 cm (en langue bulgare).

Recherches sur la préparation de l'homovératrylamine et sur son utilisation pour des synthèses de composés bis-isoquinoléiques, par CLAUDE VIEL. Thèse. Paris, Masson, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Université de Paris, Palais de la découverte, série D 94 : *L'immunité. Histoire et méthode*, par FRANÇOIS DAGOGNET. D 95 : *Casimir Devaine et les débuts de la bactériologie médicale*, par JEAN THÉODORIDÈS. Série A 300 : *Microflore, sol et végétation*, par JACQUES POCHON, 1964; 3 fasc. 18 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Tome XVI, n° 3, 1963. *Qui a inventé la bouteille de Leyde ?*, par JEAN TORLAIS. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Recherches histophysiologiques sur le lobe intermédiaire de l'hypophyse, par HERMANCE LEGAIT. Nancy, Société d'impressions typographiques, 1964; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Gastone Ramon, 30 settembre 1886-8 giugno 1963, par GIANNI CIRENEI. Estratto da *Il progresso veterinario*, 1963. Torino, Tip. Emilio Bono; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Les grands problèmes des sciences. 14. *Théorie physique et recherche prévisionnelle*. Actes du Premier Colloque international du Centre de Recherches prévisionnelles de l'École centrale des Arts et Manufactures organisé par JEAN-LOUIS DESTOUCHES assisté de MICHEL F. CLÉMENT, à Paris, les 29 et 30 mai 1962 sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude de l'activité catalytique de la thorine pure ou contenant du cérium dans l'oxydation de l'oxyde de carbone*, par J. VÉRON. Rapport C. E. A. n° 2392. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Centre d'études pré- et prothohistoriques de l'École pratique des hautes études. VIe section : Antiquités nationales et internationales. IIIe année, n°s 11-12, 1962. *La génétique au service de la Préhistoire*, par Sir GAVIN DE BEER; 1 fasc. 25 cm.

Recherches sur une logique de la pensée créatrice en mathématiques, par MAURICE MEIGNE. Préface de M. GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie scientifique A. Blanchard, 1964; 1 vol. 25,5 cm.

Éléments de logique appliquée d'après Wronski, Jevons, Solvay, par FRÉDÉRIC GILLOT. Paris, Librairie scientifique A. Blanchard, 1964; 1 vol. 23 cm.

Diffraction. Cohérence en optique, par MAURICE FRANÇON. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Quelques propositions concernant les systèmes déterminants d'ensembles de points d'un espace ponctuel quelconque, par SOPHIE PICCARD, in *Publications du Séminaire de Géométrie de l'Université de Neuchâtel*, série 1, fasc. 3. Neuchâtel, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Théorie sommaire de la distribution des biens de consommation et son application à la hiérarchie des prix et conditions, par PAUL AVRIL, *in* Collection *Techniques économiques modernes*, t. 2. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Erkenntnis und Irrtum : Christian Doppler, von DIETER HERRMANN, in *Die Sterne*, Heft 1-2, 1964. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth; 1 fasc. 24 cm.

Joseph-Louis Lagrange (1736-1813), von DIETER HERRMANN. Berlin-Treptow, 1963; 1 fasc. 21 cm.

Cavitation and hydraulic machinery, edited by F. NUMACHI. Proceedings of I. A. H. R.-Symposium, Sendai, Japan, 1962, September 3-5. Tohoku University, Sendai, Japan, 1963; 1 vol. 26 cm.

Bulletin de la Société de Botanique de France. Tome 108, 1961, nos 5-6 : *Anatomie et ontogénie de quelques plantules d'*Impatiens scabrida *D. C.*, par JANINE BERTHELOT; no 9 : *Compléments relatifs à la connaissance des stéréomes. 1. Étude des tissus de soutien de la feuille de l'olivier :* Olea europa *L.* (*Oléacées*), par JEAN-CLAUDE ROLAND; Tome 110, 1963, nos 5-6 : *Organographie de la capsule du* Datura stramonium *L.*, par GÉRARD RAUD. Paris; 3 fasc. 24,5 cm.

Collection Enseignement de la Chimie. *Cours de Chimie organique*, par PAUL ARNAUD. Préface de M. Guy OURISSON. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Les phéochromocytomes. Étude clinique et physiopathologique des tumeurs humaines sécrétant des catécholamines, par HENRI HERMANN et RENÉ MORNEX. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Colloques nationaux du Centre national de la Recherche scientifique. Troisième Colloque national. *La chimie des hautes températures. Les chalumeaux et fours à plasma et leurs applications*, Paris 11-12 décembre 1962, sous la présidence de GEORGES CHAUDRON. Paris, Éditions du Centre national de la Recherche scientifique, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Thèses des rapports de la session scientifique consacrée au centenaire de la mort de T. G. Chevtchenko. Lvov, Université Ivan Frank, 1961; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

De la révolution industrielle à la révolution socialiste en Estonie, par O. KARMA. Tallinn, Eesti NSV Teaduste Akademia Ajaloo Instituut, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Travaux d'Ornithologie. III. Tartu, Académie des Sciences d'Estonie, 1963; 1 vol. 22 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *La mécanique des tourbillons de neige*, par ARKADIÏ K. DIOUNIN. Novosibirsk, Transportno-Energetitcheskiï Institut, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Les rugosa de l'Ordovicien et du Silurien de la plate-forme sibérienne*, par ANDREIÏ B. IVANOVSKIÏ. Moscou, Institut de Géologie et Géophysique, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Les fondements physiologiques des procédés d'augmentation de la résistance et du rendement des végétaux.* Novosibirsk, Tsentral'nyï Siberskiï botanitcheskiï Sad, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *La minéralogie des gisements d'agatites des toundras de Khibine*, par OLER B. DOUDKIN, LIDIJA V. KORYREVA i NATALIA G. POMERANTSEVA. Moscou, Institut géologique, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Les processus thermiques dans les sols montagneux gelés.* Moscou, Institut Merzlotovedenija, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Étude des phénomènes géophysiques électromagnétiques aux hautes latitudes.* Moscou, Poljarnyï geofizitcheskiï Institut, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Biostratigraphie du Cambrien inférieur de la région plissée*, par L. N. REPINA, V. V. KHOMENTOVSKIÏ, I. T. JOURAVLEVA i A. IOU. ROZANOV. Moscou, Division sibérienne, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Physiologie des plantes ligneuses en hiver.* Moscou, Institut de Biologie, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Les composants des dépôts secondaires et tertiaires de la dépression de Sibérie occidentale et leur rôle dans les reconstructions paléogéographiques* (avec 1 supplément), par EKATERINA V. CHOUMILOVA. Novosibirsk, Division sibérienne, 1963; 2 vol. 27 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Kazakstan. Institut géologique. *Bassin carbonifère*, par GEORZIÏ L. KOUCHEV. Alma-Ata, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Les granitoïdes de complexes de la région Nord-Ouest le long du lac Balkhach*, par A. N. NOURLYBAEV. Alma-Ata, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES NOMBRES. — *Représentation des nombres réels.* Note (*) de M. **Michel Mendès France**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Soit x un nombre de l'intervalle $(0, 1)$, qui ne soit pas de la forme $n/2^p$ (n, p, entiers positifs). On sait qu'alors, on peut lui associer de façon unique, la suite de fonctions de Rademacher

$$r_n(x) = \exp i\pi \widehat{x\, 2^n} \qquad (n = 1, 2, \ldots) \quad \text{de sorte que } 1 - 2x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{r_n(x)}{2^n}.$$

($\hat{t}$ représente la partie entière du nombre réel t). L'expression précédente de $r_n(x)$ nous conduit au problème suivant : Étant donnée une fonction $f : \mathbf{N}_+ \to \mathbf{R}_+$, l'ensemble

$$E(f) = \{ x \mid r_n(x) = \exp i\pi \widehat{\alpha f(n)}\,;\ n = 1, 2, \ldots;\ \alpha \in (0, 1) \}$$

est-il de mesure positive ? Dans ([2]), on a montré que l'ensemble des x tels que $r_n(x) = \exp i\pi \widehat{\varphi(n)}$, où φ parcourt l'ensemble de tous les polynomes réels, est de mesure nulle. On démontre ici le théorème suivant qui complète partiellement le résultat précédent :

Théorème 1. — *Soit f une fonction $\mathbf{N}_+ \to \mathbf{R}_+$. Si $f(n) = o(2^n)$ sur un ensemble d'entiers n de densité supérieure* 1, *et si en dehors de cet ensemble, on a $f(n) = O(2^n)$ alors l'ensemble $E(f)$ est de mesure nulle.*

De plus, sa dimension de Hausdorff est majorée par le nombre

$$h(f) = \limsup_{n \to +\infty} \frac{\mathrm{Log}^+ f(n)}{n \,\mathrm{Log}\, 2} \qquad [\mathrm{Log}^+ x = \sup(0, \mathrm{Log}\, x)].$$

On peut construire des exemples pour lesquels la dimension de Hausdorff est exactement $h(f)$ et d'autres pour lesquels elle est plus petite que $h(f)$.

La démonstration du théorème est fondée sur l'introduction de la notion de f-dissection. On partage l'intervalle $(0, 1)$ par les points

$$\frac{1}{f(1)}, \ \frac{2}{f(1)}, \ \ldots, \ \frac{\widehat{f(1)}}{f(1)} \qquad \left(\text{ou } \frac{f(1) - 1}{f(1)} \text{ si } f(1) \in \mathbf{N}_+\right);$$

....;

$$\frac{1}{f(n)}, \ \frac{2}{f(n)}, \ \ldots, \ \frac{\widehat{f(n)}}{f(n)} \qquad \left(\text{ou } \frac{f(n) - 1}{f(n)} \text{ si } f(n) \in \mathbf{N}_+\right)$$

rangés par ordre croissant. On dit qu'on a ainsi une f-dissection d'ordre n. Cette notion généralise celle de dissection de Farey [obtenue pour $f(n) \equiv n$].

LEMME 1. — *Dans la f-dissection, il y a au plus $\widehat{f(1)} + \ldots + \widehat{f(n)}$ points. De plus, lorsque le nombre réel α parcourt l'intervalle $[a_p, a_{p+1}[$ dont les extrémités sont deux points consécutifs de la f-dissection, la suite*

$$\widehat{\alpha f(1)},\quad \widehat{\alpha f(2)},\quad \ldots,\quad \widehat{\alpha f(n)}$$

reste invariante.

La première partie du lemme est évidente. La seconde découle du fait que l'intervalle $]a_p f(k), a_{p+1} f(k)[$, où k est un entier, $1 \leq k \leq n$, ne peut contenir d'entier. En effet, s'il en contenait un, soit r, on aurait

$$a_p < \frac{r}{f(k)} < a_{p+1},$$

ce qui contredit l'hypothèse selon laquelle a_p et a_{p+1} sont deux points consécutifs à la f-dissection d'ordre n.

LEMME 2. — *On considère les deux ensembles linéaires*

$$\overset{+}{\mathrm{A}} = \bigcup_{0}^{\infty} [2n, 2n+1[, \qquad \overset{-}{\mathrm{A}} = \bigcup_{0}^{\infty} [2n+1, 2n+2[.$$

L'inclusion suivante a lieu :

$$\mathrm{E}(f) \subset \mathrm{E}_n(f) = \left\{ x \,\middle|\, \bigcap_{1}^{n} \frac{1}{f(p)} \overset{r_p(x)}{\mathrm{A}} \neq \varnothing \right\}, \quad \forall n \in \mathbf{N}_+.$$

En effet, cela découle de l'implication

$$\alpha \in \frac{1}{f(p)} \overset{r_p(x)}{\mathrm{A}} \iff r_p(x) = \exp i\pi \widehat{\alpha f(p)}.$$

Considérons alors la f-dissection d'ordre n. L'ensemble $\mathrm{E}_n(f)$ est composé, d'après le lemme 1, de $1 + \widehat{f(1)} + \ldots + \widehat{f(n)}$ intervalles au plus, de longueur 2^{-n}. On a ainsi

$$\mathrm{mes}[\mathrm{E}_n(f)] \leq \frac{1 + f(1) + \ldots + f(n)}{2^n}.$$

Il est facile de voir que l'hypothèse $f(n) = o(2^n)$ entraîne la relation $\mathrm{mes}[\mathrm{E}_n(f)] = o(1)$. Le résultat reste inchangé sous des hypothèses légèrement plus larges qui sont celles du théorème 1.

D'autre part, la dimension de Hausdorff de $\mathrm{E}(f)$ est majorée par tout nombre h tel que

$$\lim_{n \to \infty} \frac{f(1) + \ldots + f(n)}{2^{nh}} = 0$$

La démonstration du théorème s'achève alors en remarquant que les trois quantités

$$\overline{\lim}\frac{\operatorname{Log}^+[f(1)+\ldots+f(n)]}{n},\quad \overline{\lim}\frac{\operatorname{Log}^+\sup[f(1),\ldots,f(n)]}{n}\quad \text{et}\quad \overline{\lim}\frac{\operatorname{Log}^+ f(n)}{n}$$

sont égales.

2. Applications aux séries trigonométriques. — Une conséquence du théorème 1 et du théorème 16 [p. 95 de (¹)], est que la condition $f(n)=o(\sqrt{n})$ fait de $E(f)$ un ensemble de *convergence absolue* pour les séries trigonométriques. On peut aussi démontrer le théorème suivant :

Théorème 2. — *Soit* f *une fonction* $\mathbf{N}_+\to\mathbf{R}_+$ *telle qu'il existe une suite d'entiers positifs ou nuls* $\{p_n\}$ *jouissant des deux propriétés suivantes :*

$$f(n)=f(n+p_n)\qquad \text{et}\qquad \lim_{n\to\infty}\sup p_n=+\infty.$$

Alors $E(f)$ *est un ensemble* $H^{(2)}$, *donc ensemble d'unicité pour les séries trigonométriques.*

[Pour la définition des ensembles $H^{(q)}$, *voir* (¹).]

Tous ces résultats se généralisent aisément aux ensembles

$$E_q(f)=\left\{x \,\middle|\, \widehat{xq^n}\equiv\widehat{\alpha f(n)}\ (\operatorname{mod} q);\ n=1, 2, \ldots;\ \alpha\in(0, 1)\right\},$$

où q est un entier ≥ 2.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(¹) J. P. Kahane et R. Salem, *Ensembles parfaits et séries trigonométriques*, Hermann, Paris, 1963 (*Act. Scient. et Ind.*, 1301).

(²) M. Mendès France, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 91-104.

ALGÈBRE. — *Un théorème de plongement des catégories.* Note (*) de M. **André Roux**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Énoncé d'un théorème permettant par exemple de plonger une catégorie préadditive dans une catégorie additive possédant des limites contravariantes.

Tous les foncteurs considérés ici sont covariants. Soit $\mathbf{C}$ une catégorie; un *petit foncteur dans* $\mathbf{C}$ est un foncteur d'une petite catégorie $\mathbf{I}$ à valeurs dans $\mathbf{C}$ [1]; un *système dans* $\mathbf{C}$ est une famille d'objets et de morphismes de $\mathbf{C}$, image d'un petit foncteur. Un petit foncteur $F : \mathbf{I} \to \mathbf{C}$ définit un foncteur $\underrightarrow{F}$ de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{Ens}$ à savoir la limite covariante des foncteurs représentés $\mathrm{Hom}(F(i), .)$; $\underrightarrow{F}$ ne dépend que du système défini par F : ce système est appelé un $\underrightarrow{\lim}$-représentant de $\underrightarrow{F}$. Un foncteur de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{Ens}$ isomorphe à un tel $\underrightarrow{F}$ est alors dit $\underrightarrow{\lim}$*-représentable* [2].

Soient $F : \mathbf{I} \to \mathbf{C}$ et $G : \mathbf{J} \to \mathbf{C}$ des petits foncteurs; les morphismes de $\underrightarrow{F}$ dans $\underrightarrow{G}$ forment un ensemble qu'on peut identifier à l'ensemble

$$Hom(G, F) = \underleftarrow{\lim}_{I}\, \underrightarrow{\lim}_{J}\, \mathrm{Hom}(G(j), F(i)).$$

On peut ainsi définir la catégorie $\mathbf{C}'$ des foncteurs $\underrightarrow{\lim}$-représentables : c'est une sous-catégorie pleine de la « catégorie » des foncteurs de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{Ens}$. On appelle *catégorie contravariante des systèmes dans* $\mathbf{C}$ la catégorie $\underleftarrow{\mathbf{C}}$, duale de $\mathbf{C}'$: les objets de $\underleftarrow{\mathbf{C}}$ sont les systèmes dans $\mathbf{C}$; si F et G sont deux tels systèmes, les morphismes de F dans G sont les éléments de *Hom* (F, G). Le foncteur $h_{\mathbf{C}} : X \rightsquigarrow (X, 1_X)$ définit une équivalence de $\mathbf{C}$ avec une sous-catégorie pleine de $\underleftarrow{\mathbf{C}}$. Lorsque $\mathbf{C}$ possède un objet final (resp. initial), son image par $h_{\mathbf{C}}$ est un objet final (resp. initial) de $\underleftarrow{\mathbf{C}}$. Si la catégorie $\mathbf{C}$ ne possède pas d'objet final, on peut supposer le foncteur $X \rightsquigarrow \emptyset$ $\underrightarrow{\lim}$-représentable et le système correspondant est un objet final de $\underleftarrow{\mathbf{C}}$.

Avec ces notations, on a les résultats suivants :

Proposition 1. — *La catégorie* $\underleftarrow{\mathbf{C}}$ *possède des limites contravariantes et le foncteur* $h_{\mathbf{C}}$ *commute avec les produits directs finis existant dans* $\mathbf{C}$.

Proposition 2. — *Si la catégorie* $\mathbf{C}$ *possède des sommes directes finies, il en est de même de* $\underrightarrow{\mathbf{C}}$; $h_{\mathbf{C}}$ *commute alors avec les limites covariantes existant dans* $\mathbf{C}$.

Si la catégorie $\mathbf{C}$ possède des limites contravariantes (i. e. si $\mathbf{C}$ possède des produits directs quelconques et des produits fibrés finis), il existe un foncteur $\underleftarrow{\lim}$ de $\underleftarrow{\mathbf{C}}$ dans $\mathbf{C}$ commutant avec les limites contravariantes et tel que $\underleftarrow{\lim}\, h_{\mathbf{C}} = 1_{\mathbf{C}}$. Ce foncteur est unique à un isomorphisme près.

On notera que le foncteur $h_{\mathbf{C}} \varprojlim$ n'est pas isomorphe à $1_{\mathbf{C}}$ et que le foncteur $\varprojlim$ n'est pas l'adjoint du foncteur $h_{\mathbf{C}}$.

Soit $c : \mathbf{B} \to \mathbf{C}$ un foncteur. Il existe alors un foncteur $\underleftarrow{c} : \underleftarrow{\mathbf{B}} \to \underleftarrow{\mathbf{C}}$, unique à un isomorphisme près, commutant avec les limites contravariantes et tel que $\underleftarrow{c} . h_{\mathbf{B}} = h_{\mathbf{C}} . c$.

Proposition 3. — *Soit* $\mathbf{C}$ *une catégorie. Il existe un couple* $(h, \mathbf{P})$ *(où* $\mathbf{P}$ *est une catégorie à limites contravariantes et* $h : \mathbf{C} \to \mathbf{P}$ *un foncteur) tel que pour tout foncteur* $t : \mathbf{C} \to \mathbf{T}$ *(où* $\mathbf{T}$ *est une catégorie à limites contravariantes), il existe un foncteur* $\underleftarrow{t} : \mathbf{P} \to \mathbf{T}$ *unique à un isomorphisme près, commutant avec les limites contravariantes et tel que* $t = \underleftarrow{t} . h$. *Le couple* $(h_{\mathbf{C}}, \underleftarrow{\mathbf{C}})$ *est une solution de ce problème universel* [3].

Les résultats précédents se dualisent de façon évidente.

Exemple : Soit $\mathbf{M}$ la catégorie des espaces métriques complets, les morphismes étant les applications uniformément continues; la catégorie $\mathbf{U}$ des espaces uniformes séparés et complets est équivalente à la catégorie contravariante des systèmes dans $\mathbf{M}$.

Si le bifoncteur Hom (., .) de la catégorie produit $\mathbf{C} \times \mathbf{C}$ dans **Ens** est défini dans une sous-catégorie $\mathbf{E}$ de **Ens**, $\mathbf{E}$ possédant des limites covariantes et contravariantes, il apparaît plus naturel de se placer directement dans $\mathbf{E}$; dans ce cas, si F et G sont deux systèmes dans $\mathbf{C}$, les morphismes de F dans G sont identifiés à l'ensemble *Hom* (F, G), les limites étant prises dans $\mathbf{E}$; on note alors $\underleftarrow{\mathbf{C}}(\mathbf{E})$ cette catégorie. Tous les résultats énoncés pour $\underleftarrow{\mathbf{C}}$ restent valables pour $\underleftarrow{\mathbf{C}}(\mathbf{E})$. En particulier, cette remarque montre qu'une catégorie préadditive peut être plongée dans une catégorie additive possédant des limites contravariantes (donc des produits directs et des noyaux) ou dans une catégorie additive possédant des limites covariantes (donc des sommes directes et des conoyaux).

Exemple : Soit $\mathbf{S}$ la catégorie des espaces semi-normés (resp. $\mathbf{B}$ des espaces de *Banach*), la catégorie contravariante des systèmes dans $\mathbf{S}$ (resp. $\mathbf{B}$) est équivalente à la catégorie des espaces localement convexes (resp. localement convexes séparés et complets), la catégorie **Ens** étant ici remplacée par la catégorie des espaces vectoriels sur le corps des complexes.

En général, les catégories associées à une catégorie $\mathbf{C}$ sont des sous-catégories pleines de catégories de la forme $\underleftarrow{\mathbf{C}}(\mathbf{E})$ ou $\underrightarrow{\mathbf{C}}(\mathbf{E})$ obtenues en ne considérant que des systèmes de forme particulière dans $\mathbf{C}$.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) *Cf.* J. R. Isbell, *Canad. J. Math.*, 9, 1957, p. 563-577. Une *petite catégorie* $\mathbf{I}$ est une catégorie telle que Ob ($\mathbf{I}$) soit un ensemble.

(2) *Cf.* A. Grothendieck, *Séminaire Bourbaki*, exposé 195, 1959-1960.

(3) *Cf.* A. Grothendieck et J. Dieudonné, *Éléments de Géométrie algébrique*, III, chap. 0, (Publ. Inst. Hautes Études, n° 11, 1962).

(*Faculté des Sciences*, 16, *quai Claude-Bernard, Lyon*, 7e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — T-*structures homogènes*.
Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Expression de la forme de torsion d'une T-structure. Définition des T-structures homogènes sur un espace homogène de Lie G/H. Détermination d'une telle structure par un sous-espace vectoriel de l'algèbre de Lie complexifiée de G. Caractérisation des T-structures homogènes intégrables. Application aux espaces homogènes réductifs.

1. Soit V_m une variété différentiable (de classe C^∞) de dimension m, munie d'une T-structure définie par un champ différentiable S de n-plans tangents complexes ($n \leq m$) [*cf.* ([1]), dont nous reprenons la terminologie et les notations]. Choisissons une Π-structure (S, S') subordonnée à la T-structure (S). Désignons par θ' la 1-S'-forme [*cf.* ([2])] définie en projetant l'espace vectoriel tangent complexifié T_x^c sur le sous-espace vectoriel S'_x parallèlement à S_x et par τ' la 2-S'-forme de torsion de la Π-structure. Supposons $n < m$ et soient (θ'^α) [resp. (τ'^α)], les composantes de θ' (resp. τ'), relativement à une section locale de l'espace fibré $E_{S'}(V_m)$ des S'-bases ($\alpha = 1, \ldots, m-n$). Pour u et $v \in S_x$, on a $\tau'^\alpha(u \wedge v) = d\theta'^\alpha(u \wedge v)$, les formes τ'^α et $d\theta'^\alpha$ étant prises au point x. Soient U et V deux champs différentiables de vecteurs, définis sur un voisinage ouvert W de x, tels que, pour $y \in W$, U_y et V_y appartiennent à S_y et satisfaisant aux conditions $U_x = u$, $V_x = v$. Puisque, quel que soit $y \in W$, on a $\theta'^\alpha(U_y) = \theta'^\alpha(V_y) = 0$, on peut, en introduisant le crochet des champs de vecteurs U et V, écrire $d\theta'^\alpha(u \wedge v) = -\theta'^\alpha[U, V]_x$. On a donc

$$(1) \qquad \tau'(u \wedge v) = -\theta'[U, V]_x,$$

les S'-formes τ' et θ' étant prises au point x. (1) reste valable si $n = m$, car les deux membres sont alors nuls.

Désignons par φ_x la projection canonique $T_x^c \to T_x^c/S_x$ et par σ_x la forme de torsion de la T-structure au point x. (1) entraîne

$$(2) \qquad \sigma_x(u \wedge v) = -\varphi_x[U, V]_x.$$

On en déduit que, pour que la T-structure (S) soit sans torsion au point x, il faut et il suffit que, quels que soient u et $v \in S_x$, on ait $[U, V]_x \in S_x$, où les champs U et V satisfont aux conditions indiquées plus haut.

2. Dans toute la suite, nous supposons que V_m est un espace homogène de Lie G/H, c'est-à-dire l'ensemble des classes à gauche gH d'un groupe de Lie G relativement à un sous-groupe fermé H, cet ensemble étant muni de sa structure analytique réelle canonique. Nous désignons par p la projection canonique $G \to G/H$, par p' l'application linéaire tangente en chaque point de G et par e l'élément neutre de G. Nous posons $x_0 = pe$.

Nous dirons qu'une T-structure (S) sur V_m est *homogène* si le champ S est invariant par G opérant sur V_m. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que S_x soit invariant par le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}$.

Désignons par $\mathcal{G}$ (resp. $\mathcal{H}$) l'espace vectoriel tangent à G (resp. H) au point e, muni de sa structure d'algèbre de Lie, par $\mathcal{G}^c$ (resp. $\mathcal{H}^c$) son complexifié et par L le sous-espace vectoriel de $\mathcal{G}^c$ image réciproque de S_x par p'_e. Pour que S_x soit invariant par $\tilde{H}$, il faut et il suffit que L soit invariant par Ad (H). Nous énoncerons

Théorème 1. — *Il existe une correspondance biunivoque canonique entre les* T-*structures homogènes sur* G/H *et les sous-espaces vectoriels de* $\mathcal{G}^c$ *contenant* $\mathcal{H}^c$ *et invariants par* Ad (H).

3. Étudions la forme de torsion σ d'une T-structure homogène (S). Il suffit de la déterminer au point x_0.

Soient λ et μ deux éléments du sous-espace vectoriel L de $\mathcal{G}^c$ déterminant la T-structure. Considérons une application différentiable q d'un voisinage ouvert W de x_0 dans G telle que, pour $x \in W$, $pq(x) = x$ et satisfaisant à la condition $q(x_0) = e$; et soit M l'image de $T^c_{x_0}$ par l'application linéaire tangente en x_0 à q. Désignons par $\hat{\lambda}$ (resp. $\hat{\mu}$) l'élément de M congru à λ (resp. μ) modulo $\mathcal{H}^c$ et par $\tilde{\lambda}$ (resp. $\tilde{\mu}$) le champ de vecteurs tangents à G défini sur $q(W)$ par translation à gauche à partir de $\hat{\lambda}$ (resp. $\hat{\mu}$). Les champs de vecteurs U et V tangents à V_m, définis sur W par $U = p'\tilde{\lambda}$, $V = p'\tilde{\mu}$, sont tels que, pour $x \in W$, U_x et V_x appartiennent à S_x et satisfont aux conditions $U_x = p'_e\lambda$, $V_x = p'_e\mu$. D'après (2), on a

$$\sigma_{x_0}((p'_e\lambda) \wedge (p'_e\mu)) = -\varphi_{x_0}[p'\tilde{\lambda}, p'\tilde{\mu}]_{x_0}.$$

Or

$$[p'\tilde{\lambda}, p'\tilde{\mu}]_{x_0} = p'_e[\hat{\lambda}, \hat{\mu}],$$

où, au second membre, le symbole [ ] désigne le crochet de Lie défini sur $\mathcal{G}^c \times \mathcal{G}^c$. On en déduit

$$\sigma_{x_0}((p'_e\lambda) \wedge (p'_e\mu)) = -\varphi_{x_0}p'_e[\hat{\lambda}, \hat{\mu}].$$

L étant invariant par Ad (H), on a

$$[\lambda, \mu] - [\hat{\lambda}, \hat{\mu}] \in L,$$

d'où

$$p'_e[\lambda, \mu] \equiv p'_e[\hat{\lambda}, \hat{\mu}] \qquad (\text{mod. } S_{x_0}).$$

On a donc, quels que soient μ et $\lambda \in L$,

$$(3) \qquad \sigma_{x_0}((p'_e\lambda) \wedge (p'_e\mu)) = -\varphi_{x_0}p'_e[\lambda, \mu].$$

On en déduit :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une* T-*structure homogène sur* G/H *soit intégrable, il faut et il suffit que le sous-espace vectoriel de* $\mathcal{G}^c$ *qui la détermine soit une sous-algèbre.*

Remarquons que, dans le cas où Ad (H) est connexe, toute sous-algèbre de $\mathcal{G}^c$ contenant $\mathcal{H}^c$ est invariante par Ad (H). Il existe alors une correspondance biunivoque canonique entre les T-structures homogènes intégrables sur G/H et les sous-algèbres de $\mathcal{G}^c$ contenant $\mathcal{H}^c$.

4. Supposons $V_m = G/H$ muni d'une structure d'espace homogène réductif (au sens complexe), déterminée par un sous-espace vectoriel M de $\mathcal{G}^c$ supplémentaire de $\mathcal{H}^c$ et invariant par Ad (H). Des théorèmes 1 et 2, on déduit :

THÉORÈME 3. — *Il existe une correspondance biunivoque canonique entre les* T-*structures homogènes sur* G/H *et les sous-espaces vectoriels de* M *invariants par* Ad (H).

THÉORÈME 4. — *Pour qu'une* T-*structure homogène sur* G/H *soit intégrable, il faut et il suffit que le sous-espace vectoriel* N *de* M *qui la détermine satisfasse à la condition*

$$[N, N]_M \subset N,$$

où $[N, N]_M$ *désigne la projection sur* M *parallèlement à* $\mathcal{H}^c$ *du sous-espace vectoriel de* $\mathcal{G}^c$ *engendré par les éléments* $[\lambda, \mu]$ *tels que* λ *et* $\mu \in N$.

COROLLAIRE. — *Si* M *satisfait à la condition* $[M, M] \subset \mathcal{H}^c$, *toute* T-*structure homogène sur* G/H *est intégrable.*

Plusieurs des résultats énoncés dans ([3]) pour les Π-structures homogènes [et dans ([4]) pour les structures presque complexes homogènes] apparaissent comme des conséquences des théorèmes précédents.

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) G. LEGRAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3266.
([2]) G. LEGRAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2087.
([3]) G. LEGRAND, *Rend. Circ. Mat.*, Palerme, 8, 1959, p. 5-48.
([4]) A. FRÖLICHER, *Math. Ann.*, 129, 1955, p. 50-95.

(*École des Mines, Paris.*)

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Sur l'origine cosmique des tectites.*
Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier**, Correspondant de l'Académie.

L'auteur montre comment les tectites d'Asie-Australie ont pu être semées, lors de la collision rasante avec la haute atmosphère, d'un essaim de blocs d'obsidienne, constituant le noyau d'une comète de courte période, et issu de la croûte d'obsidienne superficielle des protoplanètes d'Olbers.

1. Depuis leur découverte par J. Mayer en 1787, les tectites (tectos : fondu), ont donné lieu à de nombreux travaux, auxquels sont attachés les noms de Ch. Darwin, Ed. Suess, A. Lacroix qui les attribua d'abord à un météore les ayant semées le long d'un grand cercle. Spencer (1) les a rattachées aux impactites, verres noirs terrestres fondus environnant les cratères météoriques. Ninninger (2) les attribua à la Lune et cette idée a fait depuis, de sérieux progrès. Il discutait déjà en 1942, quinze hypothèses différentes relatives à leur origine. D'après la théorie des planètes jumelles, nous les considérons (3), comme des échantillons de la croûte d'obsidienne des protoplanètes suggérées par Olbers.

Cependant, les tectites ne sont pas des météorites ordinaires. Leur masse varie de quelques grammes à 3 kg seulement. On ne les a trouvées qu'entre 50°N et 40°S. Les champs de tectites peuvent recouvrir des millions de kilomètres carrés, tandis que le bolide de Laigle du 26 avril 1803, par exemple, n'a recouvert de 3 000 pierres, qu'une aire elliptique de 11×4 km. Enfin, nombre de travaux récents ont précisé la date de leur chute et leur histoire cosmique, si bien qu'elles posent aujourd'hui un véritable problème intersciences d'un grand intérêt, suscitant de nombreux travaux et une intense controverse.

2. Nous retiendrons surtout, de ces travaux, que les Indochinites, Philippinites et Australites, qui représentent la plus grande partie des tectites, sont contemporaines. Leur datation paléontologique, et surtout, par la méthode potassium-argon, — qui date leur dernière fusion — a montré (4) qu'elles étaient les plus récentes (— 700 000 ans); que les Moldavites étaient âgées de 15 Mégaans (Ma) et les Nord-Américanites de 34 Ma. Il est très remarquable que les aires des Indochinites et des Australites soient limitées au Nord, par deux arcs faisant sensiblement le même angle d'environ 25° avec les parallèles.

D'après Viste et Anders (5), les tectites ne renferment que des traces d'isotopes cosmogéniques, tels que l'aluminium 26, engendrés par les rayons cosmiques primaires, ce qui exclut leur existence, sous leur forme actuelle, dans l'espace cosmique durant plus de 10^4 ans. Enfin, d'après Schnetzler (6), leur rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ indique que les tectites nord-américaines et Indochinoises, se seraient différenciées chimiquement à partir d'une source commune, il y a 175 Ma.

3. L'ensemble de ces données suggère le mécanisme suivant :

Lors de la collision tardive des protoplanètes jumelles d'Olbers, de masse 10^{26} g, il y a plusieurs milliards d'années, des Astéroïdes constitués de fragments de leur croûte d'obsidienne et de pierre ponce dégazée, ont été libérés. La météorite d'Igast (Livonie), à chute constatée le 17 mai 1855, montre une pareille pierre-ponce. Des météorites, comme celles d'Atacama et d'Imilac, montrent des chondres d'olivine empâtés dans un ciment de ferronickel fondu. Pour obtenir ce résultat, la température devait être comprise entre 1750 et 1950°C et la pression devait atteindre 10^5 bars au centre de la planète.

Les noyaux cométaires peuvent être des débris planétaires de nature très diverse : calottes polaires de la protoplanète (mais elle n'en possédait pas); croûte d'obsidienne, lithosphère péridotite, ferronickel.

Il y a 175 Ma, des blocs, contenant parfois des traces révélatrices de ferronickel, se sont scindés de l'un d'eux sous l'influence des perturbations dues aux planètes géantes. L'un d'eux, capturé par Jupiter, est devenu membre de sa famille cométaire avec une courte période de révolution. Le noyau de cette comète, déjà fissuré, s'est, bien entendu, rompu en un essaim de blocs, lors de son premier passage au périhélie et cet essaim s'est progressivement émietté et dispersé. Il circulait sensiblement dans le plan de l'écliptique. Il s'est trouvé qu'il a frôlé tangentiellement la haute atmosphère, il y a 700 000 ans, à l'époque du solstice d'hiver austral, alors que l'Australie se trouvait au coucher du Soleil. Dans ces conditions, la limite supérieure de l'essaim faisait un angle de 23°5 avec les parallèles, angle très voisin de l'inclinaison géographique mentionnée ci-dessus, soit environ 25°. On peut vérifier que l'inclinaison de l'écliptique à cette époque était très voisine de sa valeur actuelle. La sphéricité et la rotation terrestres ont fait que les plus petits fragments de verre se sont volatilisés, les gros blocs n'ont pas été capturés, mais les fragments intermédiaires ont été fondus dans la haute atmosphère, dégazés, et réduits par ablation, en ces « larmes bataviques cosmiques » que sont les tectites.

On conçoit ainsi que la Nouvelle-Zélande n'en ait pas reçu. Des millions de gouttes de verre fondu ont été semées sur une vaste région du Globe, dont la plus grande partie dans le Pacifique, l'océan Indien et l'Antarctique.

Les modalités de la collision rasante sont beaucoup plus déterminées par les vitesses de translation, — qui sont du même ordre, — de la Terre et de l'essaim sur leurs orbites — non orthogonales, — et par la structure et l'hétérogénéité de l'essaim, — que par la rotation lente de la Terre. Le phénomène n'aurait pas duré plus de 2 mn, si le premier contact a eu lieu dans le Pacifique. Les bolides montrent qu'une collision rasante peut engendrer dans la haute atmosphère, une trajectoire atteignant des milliers de kilomètres.

Ainsi le verre cosmique a-t-il toujours été protégé de l'action des rayons cosmiques primaires, parce qu'il n'existait pas encore à l'état divisé de tectites. Il n'a été soumis à leur action que durant quelques périodes de révolution cométaire.

La fréquence apparente actuelle d'un tel phénomène, — soit une collision en 15 Ma, est beaucoup trop grande pour avoir été la même dans le passé. Mais l'accumulation des perturbations nécessaires pour le produire et disperser les Anneaux des Astéroïdes, a nécessité un temps si considérable qu'il est probable qu'on ne trouvera pas de tectites dans les couches géologiques anciennes.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) L. J. SPENCER, *Nature*, 131, 1933, p. 117.

(2) H. H. NINNINGER, *Sky and Tel.*, 2, 1942, p. 8-9 et 12-15.

(3) A. DAUVILLIER, *Genèse, nature et évolution des planètes*, 1 volume de 350 pages, Hermann, Paris, 1947.

(4) W. GENTNER, H. LIPPOLDT et O. A. SCHAEFFER, *Z. Naturf.*, 16 *a*, 1961, p. 1240; R. L. FLEISCHER et P. BUFORD RICE, *Science News Letter*, 1964.

(5) E. VISTE et E. ANDERS, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 1661.

(6) C. C. SCHNETZLER, *Thesis*, Mass. Inst. Techn., 1961; *Tektites*, 1 volume de 228 pages par 10 auteurs, Ed. J. O'Keefe, University Chicago Press, 1963.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

RELATIVITÉ. — *Trajectoires des satellites dans le champ de gravitation d'une sphère en rotation, en théorie minkowskienne linéaire.* Note (*) de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

La détermination des trajectoires d'une particule d'épreuve — planète ou satellite — dans le champ de gravitation créé par une sphère en rotation découle de l'emploi simultané des équations du champ et des équations du mouvement. Elle constitue ainsi, pour une théorie minkowskienne, un test plus décisif que les modifications de la trajectoire ou de la fréquence des photons, modifications qui font intervenir les seules équations du champ.

On sait que la dynamique newtonienne ne prévoit aucune influence de la rotation propre du corps central sur les trajectoires des planètes ou des satellites. Au contraire, la Relativité générale entraîne une modification des orbites des particules d'épreuve dans le champ d'un corps en rotation [1]. Cette modification se traduit par un mouvement du nœud et du périhélie tel que

$$(1) \qquad 2\,\Delta\Omega_{\rm rot} = -\,\Delta\varpi_{\rm rot}/\cos i \quad ([2]) = \frac{\pi^2 J\, l^2}{9 c^2 \tau\, U^2} \quad \text{secondes d'arc par siècle}$$

en supposant $e^2 \sim 0$. Il n'apparaît aucune autre perturbation séculaire des orbites.

Ω et ϖ, longitudes du nœud et du péricentre;
e, excentricité; i, inclinaison;
J, nombre de jours dans l'année;
l, rayon du corps central (en cm);
c, vitesse de la lumière (en cm.s^{-1});
τ, période de rotation du corps central (en jours);
U, période de révolution du satellite (en jours).

V. I. Pustovoït [3] a calculé les perturbations entraînées par la rotation du corps central dans des théories minkowskiennes du champ de gravitation. En théorie de G. D. Birkhoff [4], les perturbations sont égales aux 3/8 de celles prévues par la Relativité générale et données par (1). En théorie de F. J. Belinfante et J. C. Swihart [5], on prévoit, outre le mouvement du périhélie, une variation du grand axe et de l'excentricité de l'orbite. Ces dernières conséquences sont difficilement admissibles puisqu'elles signifient que les orbites planétaires ne sont pas stationnaires.

D'autre part, les théories minkowskiennes précitées rencontrent des difficultés plus importantes : non conservation de l'énergie en théorie de Birkhoff, introduction de deux constantes pour la seule interaction champ de gravitation-matière en théorie de Belinfante.

Reprenons l'étude du mouvement des corps matériels dans une théorie minkowskienne basée sur une impulsion-énergie définie par le tenseur eulérien relatif à la métrique. La critique des équations générales du champ [6] permet d'adopter la forme suivante :

$$\square\,(\psi_{\mu\nu} - \eta_{\mu\nu}\psi) = -\chi\,M_{\mu\nu} \tag{2}$$

dépendant du seul paramètre χ, mais différant de la première approximation de la Relativité générale.

$\psi_{\mu\nu} = \psi_{\nu\mu}$ sont les potentiels phénoménologiques de gravitation,

$$\eta_{pq} = -\delta_{pq}, \qquad \eta_{p0} = \delta_{p0}, \qquad \psi = \eta^{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta}, \qquad M_{\mu\nu} = \mu_0 c^2 u_\mu u_\nu + P_{\mu\nu}.$$

Ces équations (2) sont déductibles du principe variationnel

$$\delta \int \mathcal{L}\, d\tau = 0 \tag{3}$$

pour des variations $\delta\psi_{\mu\nu}$ arbitraires, nulles à la limite du domaine d'intégration.

Les lois du mouvement d'une particule d'épreuve équivalentes à des conditions de conservation imposées à l'énergie totale [7]

$$A_\nu \equiv \nabla_\rho t_\nu{}^\rho = 0, \qquad \sqrt{-g}\, t^{\alpha\beta} = \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta g_{\alpha\beta}} \tag{4}$$

s'écrivent aussi, avec une paramétrisation adaptée [8]

$$\partial_\rho \left(\overset{(m)}{t_\mu{}^\rho} + m_\mu{}^\rho \right) = 0. \tag{5}$$

$m_\mu{}^\rho$ est l'énergie-impulsion de la particule d'épreuve, $\overset{(m)}{t_\mu{}^\rho}$ l'énergie-impulsion du champ, énergie définie par le tenseur eulérien métrique. On peut montrer que les équations (5) ont la forme suivante :

$$\frac{d}{ds}(u_\mu + \psi_{\mu\nu} u^\nu) = \frac{1}{2\,\Omega} u^\rho u^\nu \partial_\mu \psi_{\rho\nu}, \tag{6}$$

avec

$$\Omega^2 = (\eta_{\mu\nu} + \psi_{\mu\nu})\, u^\mu u^\nu, \qquad \left(u^\mu = \frac{dx^\mu}{ds} \right). \tag{7}$$

Supposons que le champ de gravitation soit créé par une sphère en rotation, autour de l'axe Oz, avec une vitesse angulaire ω. Les équations du mouvement (6) d'une particule d'épreuve située dans un tel champ conduisent, en première approximation, aux ellipses newtoniennes à condition de poser

$$\chi = \frac{12\pi G}{c^4}. \tag{8}$$

A l'approximation suivante, l'influence de la rotation du corps central est négligeable [1], mais les équations (6) conduisent alors à une avance du

péricentre des ellipses newtoniennes dont la valeur est

$$\Delta\varpi = 6\pi \frac{GM}{h^2}\frac{GM}{c^2} \quad \text{par révolution.} \tag{9}$$

M est la masse du corps central, h la constante des aires. On sait que (9) est conforme aux observations dans le cas des grosses planètes.

Enfin, à l'approximation suivante, la rotation propre du corps central intervient. Les équations déduites de (6) jusqu'à cette approximation s'écrivent, en notations vectorielles,

$$\vec{r}''\left(1 + \frac{GM}{c^2 r}\right) = -\frac{GM}{2c^2r^2}\left\{\frac{2\vec{r}}{r} + \frac{3}{r}\vec{r}' \wedge (\vec{r} \wedge \vec{r}') - \vec{r}'r'\right\} + \frac{3}{2}\frac{GI}{c^3r^3}\left\{\vec{r}' \wedge \vec{\omega} + \frac{3(\vec{r}\,.\,\vec{\omega})}{r^2}(\vec{r} \wedge \vec{r}')\right\}. \tag{10}$$

On a posé

$$\vec{r} = (x, y, z), \qquad \vec{r}' = \frac{d\vec{r}}{ds} = (x', y', z), \qquad \vec{r}'' = \frac{d^2\vec{r}}{ds^2}, \qquad \vec{\omega} = (0, 0, \omega).$$

I est le moment d'inertie du corps central en rotation. Si l'on ne tient pas compte de ω, les équations (10) conduisent à l'avance de péricentre donnée par (9). Les perturbations dues à la rotation du corps central sont exactement les mêmes (à un facteur 3/4 près) que celles déterminées par J. Lense et H. Thirring en Relativité générale. Par conséquent, en raison de cette rotation, la théorie minkowskienne de la gravitation dont les équations de champ sont

$$\Box\,(\psi_{\mu\nu} - \eta_{\mu\nu}\psi) = -\frac{12\pi G}{c^4}M_{\mu\nu} \tag{11}$$

[eu égard à l'approximation newtonienne (8)] entraîne un mouvement du nœud et un mouvement supplémentaire du péricentre de

$$2\,\Delta\Omega_{\text{rot}} = -\frac{\Delta\varpi_{\text{rot}}}{\cos i} = \frac{\pi^2 J l^2}{12c^2\tau U^2} \quad \text{secondes d'arc par siècle.} \tag{12}$$

Appliqué au mouvement des grosses planètes, (12) est tout à fait négligeable ($< 0'',01$ pour le périhélie de Mercure). Dans ce cas, en vertu de (9), cette théorie rend compte de manière tout à fait satisfaisante des orbites planétaires.

Dans le cas du cinquième satellite de Jupiter, (9) a pour valeur

$$\Delta\varpi = 36'37'' \text{ par siècle,}$$

alors que (12) vaut

$$2\,\Delta\Omega_{\text{rot}} \sim -\Delta\varpi_{\text{rot}} \sim 2'49'',$$

ce qui est trop petit pour pouvoir être mis en évidence. Mais, contrairement à ce qui a lieu en théorie de Belinfante et Swihart, les trajectoires des satellites prévues par cette théorie sont stationnaires : la rotation du corps central n'entraîne aucune modification ni du grand axe ni de l'excentricité.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. LENSE et H. THIRRING, *Phys. Z.*, 19, 1918, p. 156.

(2) Le facteur $(1 - 3 \sin^2 i/2)$ est remplacé par $\cos i$ en rapportant les trajectoires au plan de l'orbite. *Cf.* KALITZIN, *Il Nuovo Cimento*, 9, 1958, p. 365.

(3) V. I. PUSTOVOÏT, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 37, 1959, p. 870.

(4) G. D. BIRKHOFF, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S. A.), 29, 1943, p. 231; 30, 1944, p. 324.

(5) F. J. BELINFANTE et J. C. SWIHART, *Ann. Phys.*, 1, 1957, p. 168 et 196; 2, 1957, p. 88.

(6) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4139.

(7) A. TRAUTMAN, *Gravitation*, by L. WITTEN, New-York, 1962.

(8) S. LEDERER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4137; M.-A. TONNELAT et S. LEDERER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 371.

RELATIVITÉ. — *Ondes planes à l'infini dans l'espace-temps de Schwarzschild.* Note (*) de MM. **Louis Bel** et **August Montserrat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous esquissons la construction d'une famille à trois paramètres d'hypersurfaces $S(x^\rho, E, P_i) = \text{Cte}$ solutions de $\Delta_1 S = m^2c^4$ et dont la partie d'espace à l'infini sont des plans. Nous obtenons explicitement les deux premiers termes du développement en série de S suivant le paramètre kM/c^2. A cette approximation S est aussi solution de $\Delta_2 S = 0$, ce qui nous permet d'obtenir une famille à trois paramètres de fonctions propres de l'opérateur Δ_2.

1. Considérons le ds^2 de Schwarzschild

$$ds^2 = \sigma\, dt^2 - \frac{1}{c^2\sigma} dr^2 - \frac{r^2}{c^2}(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) \qquad \left(\sigma = 1 - \frac{2kM}{rc^2}\right)$$

et l'intégrale d'action des particules de masse m en chute libre

$$S_{P_0}^{P} = \int - mc^2 \sqrt{\sigma - \frac{1}{c^2\sigma} v_r^2 - \frac{r^2}{c^2}(v_\theta^2 + \sin^2\theta\, v_\varphi^2)}\, dt.$$

A l'intégration des équations d'Euler des extrémales de l'intégrale précédente la méthode de Hamilton-Jacobi lui substitue la recherche d'une intégrale complète de l'équation

$$(1) \qquad \Delta_1 S \equiv \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 - \sigma c^2\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 - \frac{c^2}{r^2}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2\right] = m^2c^4.$$

L'intégrale générale de l'équation complètement intégrable suivante fournit une telle intégrale complète :

$$(2) \qquad \begin{cases} dS = E\, dt + \dfrac{\varepsilon}{c\sigma}\Omega\, dr + \gamma\sqrt{P^2 - \dfrac{M^2}{\sin^2\theta}}\, d\theta + M\, d\varphi \\ \left(\Omega = \sqrt{E^2 - \dfrac{c^2P^2\sigma}{r^2} - m^2c^4\sigma}\right), \end{cases}$$

où $\varepsilon^2 = \gamma^2 = 1$ et E, P et M sont des constantes qu'on peut identifier à des intégrales premières des équations d'Euler. En fait, nous nous intéressons pour l'instant à une solution particulière de (1) que nous obtiendrons en posant $M = 0$ et remplaçant P par une fonction des coordonnées dont nous donnons ci-dessous la définition.

Posons $\vec{l} = \text{grad}\, S$. L'équation de la projection d'espace des trajectoires du champ de vecteurs $\vec{l}$, quand elles aboutissent à l'infini, est

$$(3) \qquad \theta_\infty - \theta = -cP\int_r^\infty \frac{dr}{r^2\Omega},$$

où θ_∞ est l'angle de l'asymptote avec l'axe z. Si $\theta_\infty = 0$, l'équation précédente définit une fonction implicite $P(r, \theta, E)$ ne dépendant d'aucune cons-

tante arbitraire autre que E. On peut voir facilement qu'en posant $M = 0$ et $P = P(r, \theta, E)$ dans (2), le dS obtenu est encore une différentielle exacte. Nous désignerons par $S(r, \theta; t, E)$ l'intégrale générale de l'équation (2) après la substitution précédente. Si

$$S(r, \theta; t, E) = Et + W(r, \theta),$$

les surfaces $W = \text{Cte}$ se trouvent être par construction des surfaces de révolution autour de l'axe z et dont la direction asymptotique du vecteur normal pour $r \to \infty$ est parallèle au même axe z. C'est dans ce sens que nous disons que la partie d'espace de $S = \text{Cte}$ à l'infini est un plan.

Écrivons (2) sous la forme

$$dS = E\,dt + \frac{\partial S}{\partial \xi^i} d\xi^i \qquad (\xi^1 = r,\ \xi^2 = \theta,\ \xi^3 = \varphi).$$

En termes des coordonnées $x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r\cos\theta$, nous aurions

$$dS = E\,dt + p_i\,dx^i \qquad \left(x^1 = x,\ x^2 = y,\ x^3 = z;\ p_i = \frac{\partial S}{\partial \xi^j}\frac{\partial \xi^j}{\partial x^i}\right).$$

Considérons maintenant le changement de coordonnées $t' = t$, $x^i = R^i_{j'} x^{j'}$, où $(R^i_{j'})$ est une matrice orthogonale et posons $P_{j'} = R^3_{j'}$. Du fait que $\partial S/\partial \varphi = 0$, on tire facilement que dans

$$dS = E\,dt' + p_{i'}\,dx^{i'}$$

les $p_{i'}(x^{j'}, P_i, E)$ sont uniquement fonction des $x^{j'}$ de E et des P_i, par conséquent l'intégrale générale de l'équation précédente est fonction des quatre paramètres E, P_i; les P_i étant uniquement astreints à la condition $\sum_i P_i^2 = 1$. Pour chaque $S(x^{i'}, E, P_i)$ ainsi obtenu, solution, rappelons-le de $\Delta_1 S = m^2 c^4$, la partie d'espace à l'infini est un plan dont la normale a pour cosinus directeurs les P_i.

2. Le paragraphe précédent n'est en fait qu'un programme dont la réalisation s'avère difficile pour des raisons de calcul. Nous nous proposons ici de réaliser effectivement ce programme à un certain ordre d'approximation par rapport au paramètre $\mu = kM/c^2$.

A des termes de l'ordre μ^2 près l'équation (3) s'écrit, après avoir posé $\theta_\infty = 0$,

$$\theta = \arcsin\frac{\chi}{\varkappa r} + \mu\left[\frac{E^2}{\chi\varkappa} - \frac{E^2}{\chi\sqrt{\varkappa^2 - \frac{\chi^2}{r^2}}} + \frac{\varkappa}{\chi} - \frac{1}{\chi}\sqrt{\varkappa^2 - \frac{\chi^2}{r^2}}\right],$$

où

$$\chi = cP, \qquad \varkappa = \sqrt{E^2 - m^2c^4}.$$

De cette formule on peut obtenir l'expression suivante pour χ :

$$\chi = \varkappa r \sin\theta + \mu\varkappa \sin^{-1}\theta\left[\left(1 + \frac{E^2}{\varkappa^2}\right)(1 - \cos\theta) - \sin^2\theta\right]$$

et la substitution de ce résultat dans (2) donne

$$dS = E\,dt - \left[\frac{\varkappa}{c}\cos\theta + \frac{\mu}{cr}\left(\frac{E^2}{\varkappa} + \varkappa\right)\right] dr$$
$$- \frac{1}{c}\left\{\varkappa r \sin\theta + \mu\varkappa \sin^{-1}\theta\left[\left(1 + \frac{E^2}{\varkappa^2}\right)(1 - \cos\theta) - \sin^2\theta\right]\right\} d\theta.$$

L'intégrale générale de l'équation précédente est

$$(4)\quad S = Et - \frac{\varkappa}{c} r\cos\theta - \frac{\mu}{c}\left(\frac{E^2}{\varkappa} + \varkappa\right)\ln r + \frac{\mu\varkappa}{c}\int \frac{\left(1 + \frac{E^2}{\varkappa^2}\right)(1 - \cos\theta) - \sin^2\theta}{\sin\theta}\, d\theta + \text{Cte}$$

Pour obtenir la famille $S(x^{\alpha'}, E, P_i)$ il n'y aurait qu'à suivre les étapes indiquées à la fin du paragraphe 1, ce qui serait une simple affaire d'écriture.

Remarque. — Les résultats ci-dessus ont été obtenus en négligeant systématiquement dans les développements en série les termes d'ordre supérieur à μ, mais il est clair d'une part que l'existence même de l'intégrale n'est assurée que pour $\varkappa > 0$ (trajectoires de $\vec{l}$ aboutissant à l'infini). D'autre part, les formules précédentes ne sont strictement correctes que pour r suffisamment grand. Ce qu'il faut entendre par r suffisamment grand, d'ailleurs, dépend des valeurs de E, $\varkappa$, et la valeur de χ pour $r \to \infty$.

3. Considérons maintenant $\Delta_2 S \equiv \nabla_\alpha l^\alpha$

$$\Delta_2 S = -\frac{1}{\sqrt{|g|}}\,\partial_\alpha(\sqrt{|g|}\, g^{\alpha\beta}\partial_\beta S).$$

Dans le développement de $\Delta_2 S$ il y a des termes en μ venant de grad S et des termes en μ venant de $g^{rr} = -c^2[1 - (2\mu/r)]$. $\Delta_2 S$ contient donc encore des termes de l'ordre de μ^2. Si nous négligeons ces termes, nous obtenons

$$(5)\qquad \Delta_2 S = 0.$$

Montrons qu'à l'approximation envisagée les fonctions $e^{iS}(x^{\alpha'}, E, P_i)$ sont fonctions propres de l'opérateur Δ_2. Il suffit pour cela de prouver cette propriété pour la fonction (4). Or

$$(\Delta_2 - m^2c^4)\, e^{iS} = (\Delta_1 S - m^2c^4 + i\Delta_2 S)\, e^{iS}$$

et, d'après (5) et $\Delta_1 S = m^2c^4$,

$$(\Delta_2 - m^2c^4)\, e^{iS} = 0,$$

ce qui prouve le résultat annoncé.

(*) Séance du 4 mai 1964.

DIÉLECTRIQUES. — *Étude de la permittivité de quelques poudres diélectriques et mélanges de poudres dans la bande des* 10 000 MHz. Note (*) de M. **Maurice Rabinovitch**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On montre que pour diverses poudres diélectriques, étudiées à des tassements différents, la variation de la constante diélectrique peut être mise sous la forme

$$\log \varepsilon' = p \log \varepsilon'_1 + k,$$

où p est la proportion en volume des grains du solide (1) et ε'_1 la constante diélectrique intrinsèque du corps (1). Une généralisation est donnée pour les mélanges de poudres.

Au cours d'une étude sur les poudres diélectriques, j'ai été amené à étudier la validité de la loi de Lichtenecker :

$$\log X_m = p \log X_1 + (1-p) \log X_2,$$

où p est la proportion en volume du constituant (1) dans le mélange formé de grains (1) répartis statistiquement dans le milieu continu (2). Cette loi a été maintes fois étudiée dans le cas des perméabilités magnétiques, où une difficulté apparaît dans l'interprétation du graphique rectiligne auquel elle conduit : les perméabilités trouvées étant, suivant les cas, des perméabilités réelles [1] ou des perméabilités fictives [[2], [3]]. Nous nous sommes demandé quel usage on pouvait tirer de la même loi pour les diélectriques.

Premier cas : *Poudres diélectriques* (dans l'air). — La loi, dans le cas des diélectriques sans pertes :

$$\log \varepsilon' = p \log \varepsilon'_1 + (1-p) \log \varepsilon'_0$$

devrait comme $\varepsilon_0 = 1$, conduire à un graphique rectiligne passant par l'origine. J'ai étudié diverses poudres à des tassements variés, réalisées par compression à la presse hydraulique.

J'opérais avec un banc hyperfréquence pour 3 cm de longueur d'onde, par la méthode dite du « court-circuit ».

Mes résultats sont consignés sur la figure 1.

En portant $\log \varepsilon'$ en ordonnée et p en abscisse, on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine.

Mais j'ai constaté, sur ces poudres obtenues à partir de corps dont la constante diélectrique est connue, que le coefficient angulaire des droites était précisément $\log \varepsilon'_1$, c'est-à-dire le logarithme de la constante diélectrique intrinsèque :

	Déduits de la pente.	(Littérature).	Références.
Naphtalène	2,70	2,80	[4]
Gypse	6,6	6,8	[5]
Soufre	4,03	3,99	Laboratoire
Chlorure de sodium	5,79	5,84	[6]
Fluorure de lithium	8,91	8,89	[6]

Si l'on admet que cette loi est générale, on a donc un moyen, à partir des poudres, de mesurer la constante diélectrique de la substance dont elles sont constituées.

Deuxième cas : *Mélanges de poudres.* — J'ai étudié, entre autres, les mélanges de poudres de soufre et de dioxyde de titane amorphe.

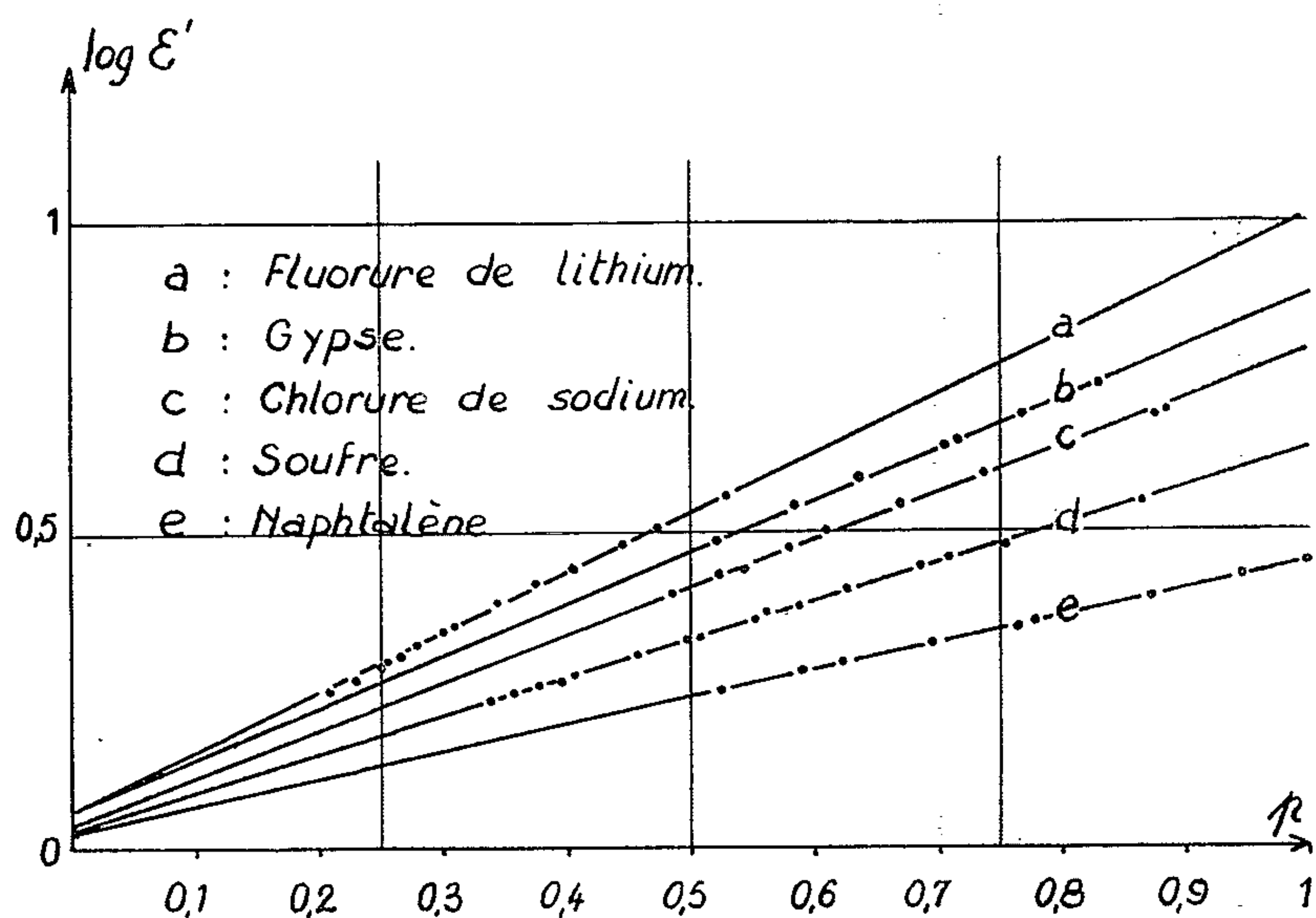


Fig. 1.

J'assimile le mélange de poudre, lorsqu'on l'étudie à composition constante et à des tassements différents, à une poudre fictive de constante diélectrique ε'_{12} et de proportion en volume p_{12}.

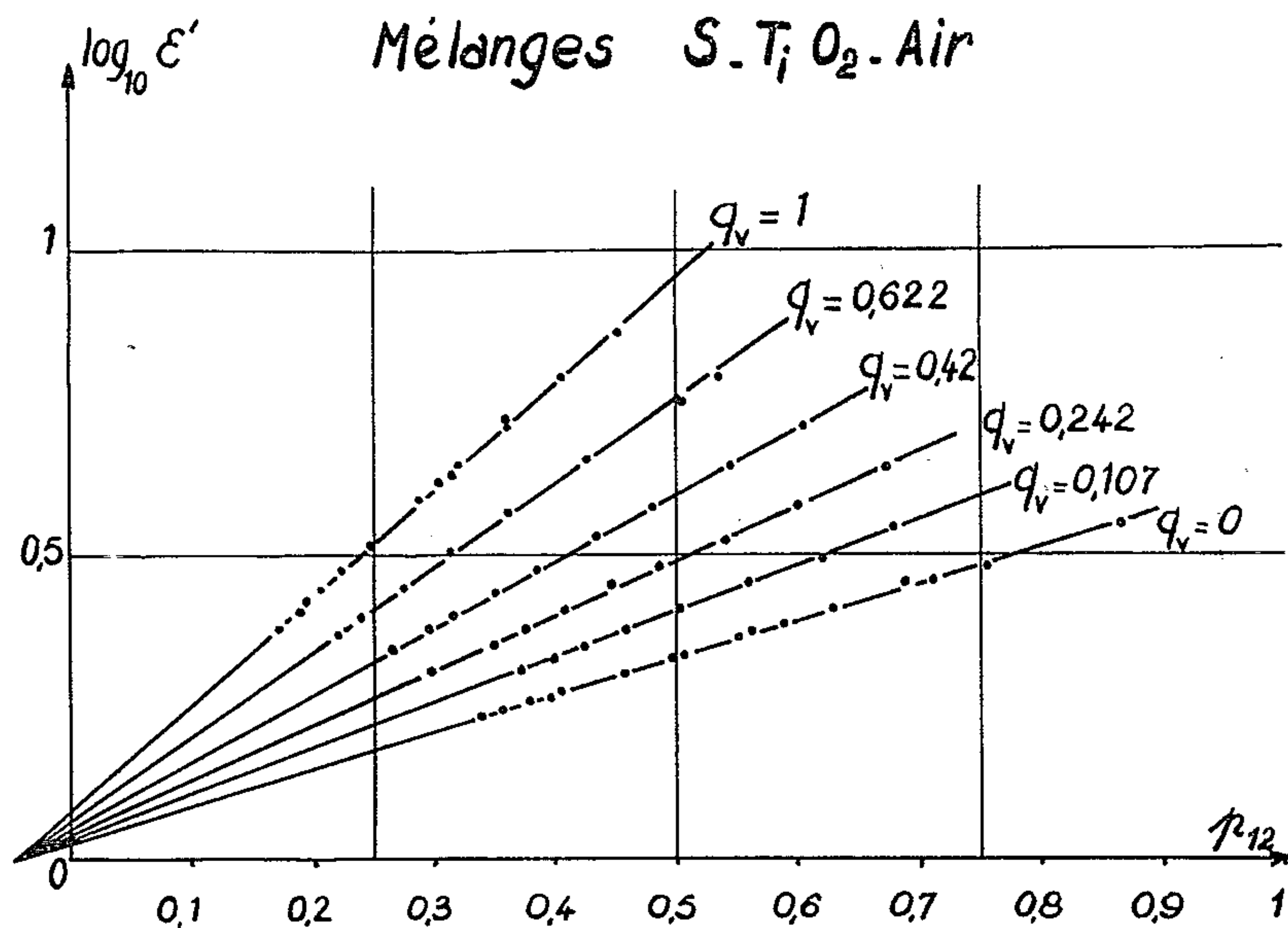


Fig. 2.

J'appelle q_v la proportion en volume de TiO_2 dans le mélange soufre-TiO_2 exclusivement.

En opérant par compression comme précédemment, j'obtiens la figure 2, les différents graphiques représentatifs de $\log \varepsilon' = f(p_{12})$ à q_v constant.

Ces graphiques correspondent à des relations de la forme

$$\log \varepsilon' = p_{12} \log \varepsilon'_{12} + k_{12}.$$

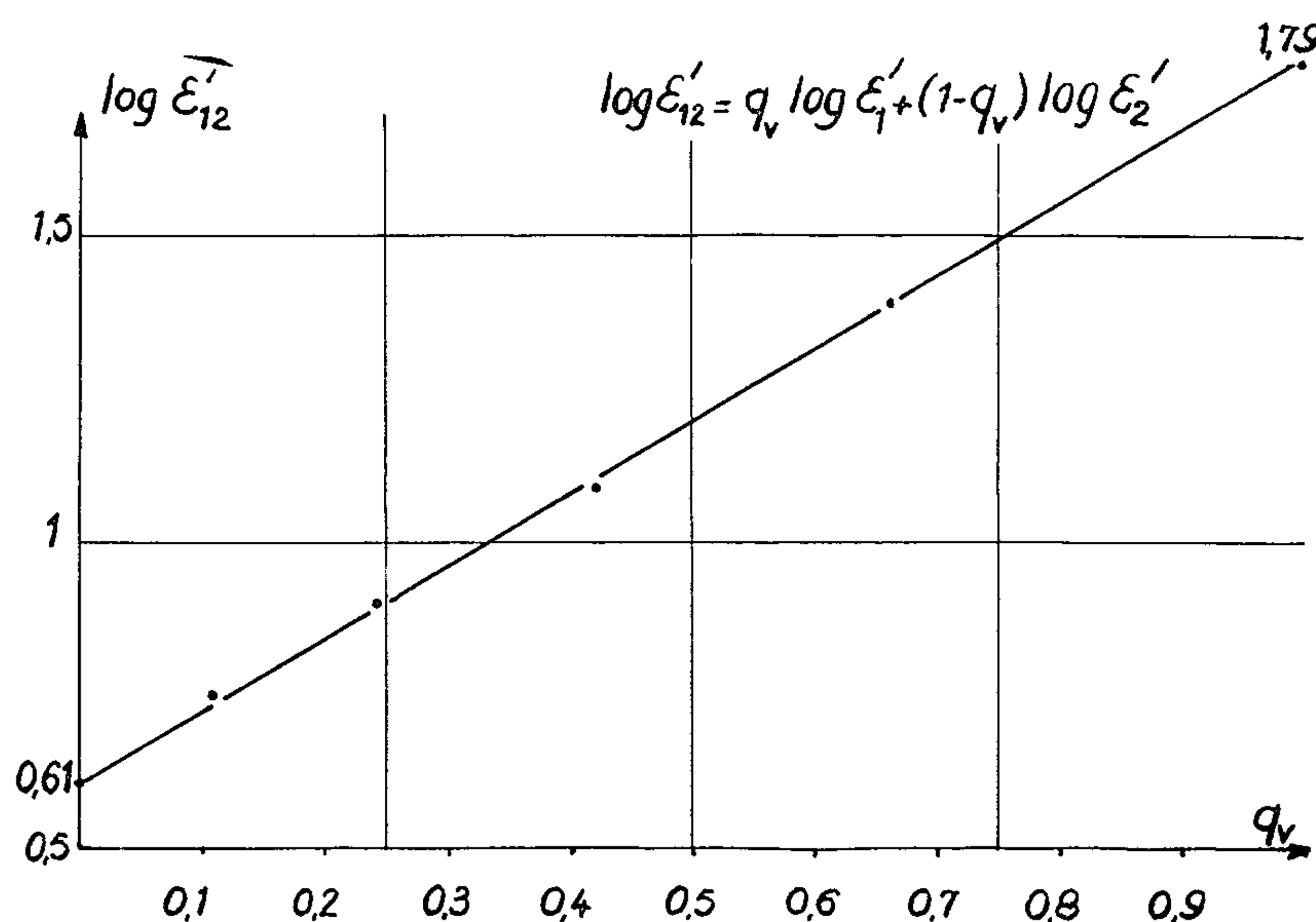


Fig. 3.

Enfin à partir de ces graphiques je reporte (*fig.* 3) le graphique $\log \varepsilon'_{12} = f(q_v)$ qui représente la variation des pentes des droites de la figure 2 en fonction de q_v.

J'obtiens encore une droite d'équation

$$\log \varepsilon'_{12} = q_v \log \varepsilon'_1 + (1 - q_v) \log \varepsilon'_2.$$

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) J. LEGG et V. GUIVEN, *Bell. Syst. Techn. J.*, 19, n° 3, 1940, p. 385.
([2]) J. C. BLUET, I. EPELBOIN et D. QUIVY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 246.
([3]) D. QUIVY, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 7e série, 8, n° 88, 1958.
([4]) A. R. VON HIPPEL, *Les diélectriques et leurs applications*, Paris, 1961.
([5]) R. SERVANT et CL. DEMAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 656.
([6]) CL. DEMAU, *Comm. Soc. franç. Phys.*, 24, 1963, p. 284.

(*Laboratoire d'Optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Oscillateur à couplage par spins électroniques.* Note (*) de MM. **Pierre Grivet** et **Maurice Gaudaire**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'oscillateur construit fonctionne d'après le principe des oscillateurs à spins proposé par C. Schmelzer ([1]) et étudié en détail par G. Bonnet ([2]), A. Salvi ([3]), P. Grivet ([4]) dans le domaine des fréquences basses. On utilise les spins électroniques d'une substance paramagnétique, ou ferromagnétique (bille de grenat) comme élément de couplage. La fréquence d'oscillation est ainsi portée dans la bande X pour un champ magnétique de 3 000 gauss environ; les deux bobines croisées de Bloch sont alors matérialisées par une cavité résonnante « bimodale », placée dans le champ magnétique continu. Le circuit de réaction est essentiellement constitué d'un amplificateur à ondes progressives et d'un déphaseur. Des systèmes de cavités bimodales précédemment étudiés [([5]), ([6])], nous avons choisi le système à cavité parallépipédique à section carrée ([5]) à cause de sa commodité de construction; le découplage accessible est moins élevé qu'avec la cavité cylindrique, mais il est amplement suffisant dans la présente expérience.

2. *Cavité résonnante bimodale.* — En pratique, les fréquences des modes H_{011} et H_{101} sont légèrement différentes et sont ajustées à l'aide des deux vis de réglage V_1 et V_2 de la figure 1 : chacune agit sur l'un des deux modes et se trouve placée parallèlement au champ électrique de ce mode. Une troisième vis V_3 est placée suivant une diagonale du carré de la section : son rôle est de compenser au mieux le couplage résiduel des circuits. Le degré de découplage varie légèrement avec la fréquence et reste en tous cas supérieur à 40 dB pour une bande d'environ 100 MHz autour de 8 500 MHz sans exiger de réglage trop délicat. Le couplage avec le circuit extérieur est réalisé par deux guides d'onde identiques et est rendu variable par la présence des deux vis V_4 et V_5 situées dans le plan des iris.

Le comportement du grenat est compliqué par la pluralité des modes et l'on décrira ici les résultats plus simples obtenus avec un échantillon paramagnétique de DPPH en poudre (environ 20 mg) placé dans un support en téflon, situé sur l'une des parois carrées de la cavité, sur l'axe de cette section.

3. *Circuits de réaction et de détection.* — Le tube à propagation d'ondes, amplificateur (type C. S. F. TPO-301), a un gain maximal de 25 dB et un facteur de bruit de 8 dB, pour les fréquences considérées. Un coupleur directif prélève une partie de la puissance circulant dans la boucle constituant l'oscillateur. Les réglages (gain du tube à ondes progressives,

déphasage, ajustage fin des vis de réglage de la cavité) sont effectués en se servant d'un klystron, oscillateur local, modulé en fréquence qui fait apparaître la raie d'émission sur un oscilloscope synchronisé (*fig.* 2). On parvient ainsi commodément à réaliser les conditions d'oscillations optimales; alors le fonctionnement en régime continu est très stable.

4. *Variations des caractéristiques de l'oscillation en fonction du champ magnétique.* — La largeur en champ magnétique de la plage d'oscillation a été étudiée en superposant au champ directeur un champ d'appoint produit par des bobines de balayage. Cette largeur ΔB dépend du niveau

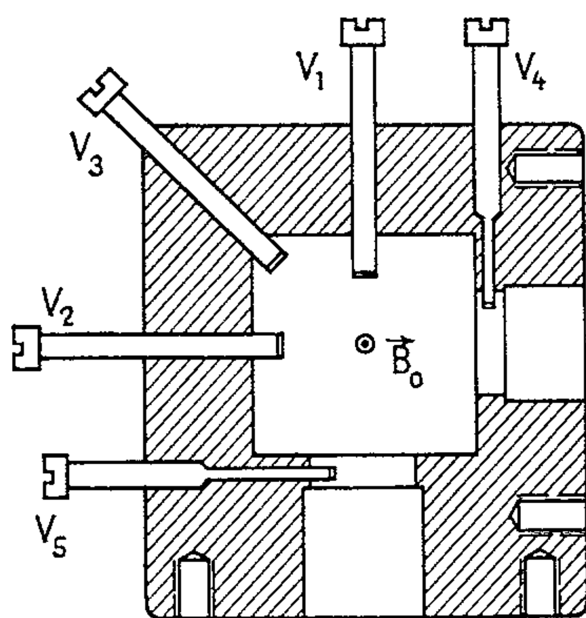


Fig. 1.

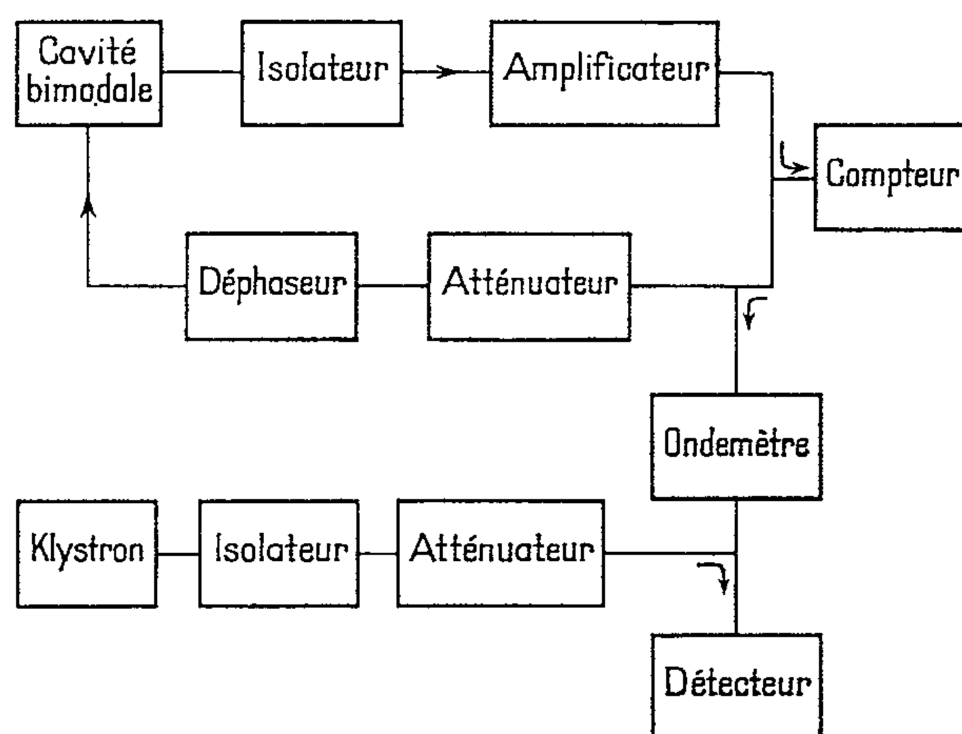


Fig. 2.

Fig. 1. — Cavité bimodale.
Fig. 2. — Schéma de l'oscillateur à spin.

d'oscillation maximal qui peut être réglé entre de larges limites au moyen de l'atténuateur inséré dans le circuit de réaction; naturellement ΔB décroît lorsqu'on se rapproche de la limite d'accrochage. Sa valeur minimale, compatible avec une stabilité convenable de l'oscillation continue, est de l'ordre de 0,1 gauss; dans ces conditions, la courbe du niveau d'oscillation en fonction du champ magnétique présente une forme symétrique (*fig.* 3). En augmentant le niveau d'oscillation, cette courbe devient dissymétrique et sa largeur à mi-hauteur tend vers une limite de l'ordre de 4,5 gauss (*fig.* 4). Ces résultats s'expliquent par la saturation progressive du DPPH qui présente une largeur de raie naturelle de 3,8 gauss.

— Pour les faibles niveaux d'oscillations (faibles largeurs en champ), la variation de la fréquence en fonction du champ magnétique continu, tous les autres paramètres étant maintenus constants, est linéaire (*fig.* 3). Ce résultat s'explique par suite de la nature résonnante du système de couplage. La théorie de l'oscillateur de spin, fondée sur les équations de Bloch, montre que la fréquence est déterminée par la condition de phase : $\varphi + \psi(\omega) = 0$ avec $\sin \varphi = (T_2\,\delta\omega)/[1 + (T_2\,\delta\omega)^2]$ et $\delta\omega = \omega - \omega_0$; T_2 est le

temps de relaxation transversal, ω_0 est la fréquence gyromagnétique et $\psi(\omega)$ définit la variation de phase due au circuit passif. La variation de fréquence observée est en accord avec cette théorie, car le coefficient de qualité de la cavité de couplage est de l'ordre de 700 et l'on a une variation de $\Delta f/\Delta B_0 = 0{,}4$ MHz/gauss.

— Pour les fortes puissances et les grandes largeurs de bande, cette courbe n'est plus linéaire (*fig.* 4); alors pour les plus basses valeurs de

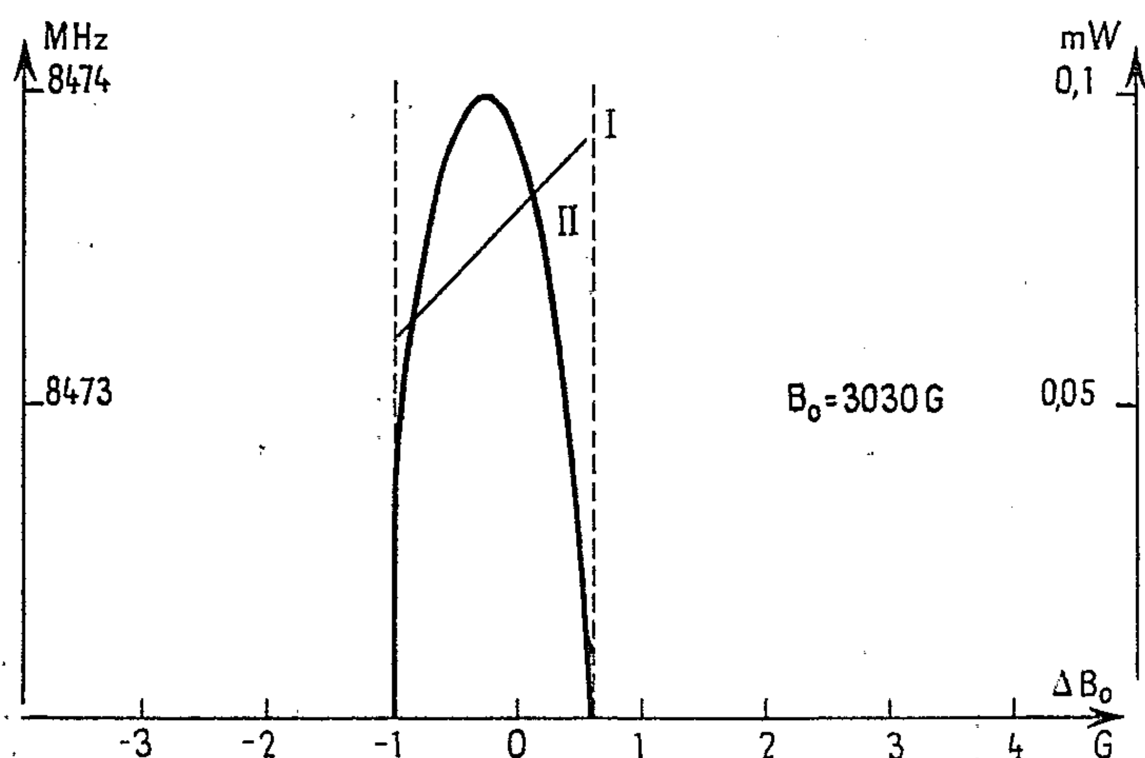


Fig. 3.

I. Fréquence d'oscillation; II. Niveau d'oscillation.

champ, compatibles avec les conditions d'entretien des oscillations, la courbe présente un minimum et, dans cette région, la variation de fréquence ne dépend de la variation du champ qu'au deuxième ordre.

5. *Applications.* — 1° Les fluctuations de fréquence observées par battement avec un oscillateur de Pound sont de l'ordre de 10^{-6}, à court

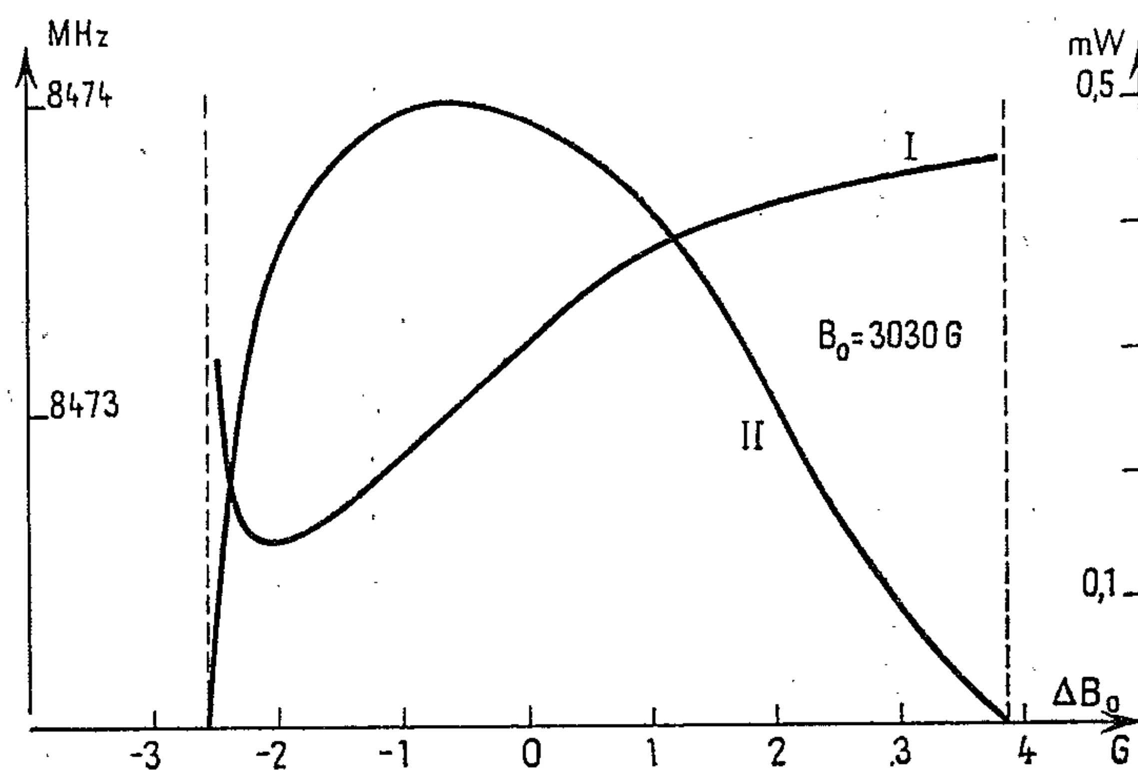


Fig. 4.

I. Fréquence d'oscillation; II. Niveau d'oscillation.

terme, en valeur relative; elles correspondent bien aux fluctuations de courant de l'alimentation stabilisée utilisée pour l'électroaimant. Ainsi on peut utiliser avec avantage cet oscillateur, comme source dans un spectrographe à résonance électronique de haute résolution, pour s'affranchir des inconvénients des fluctuations résiduelles du champ (7), suivant le principe proposé par Baker et Burd (8), appliqué couramment en R. M. N.

2° L'oscillateur convenablement réglé, asservit la fréquence d'oscillation à la fréquence centrale de la raie paramagnétique; on peut donc espérer l'employer à améliorer la précision dans la détermination des récents effets de déplacement de fréquence [(9), (10)].

La publication de ces résultats a été avancée (11) en considération de la parution récente d'une Note préliminaire sur une expérience semblable (12).

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) C. Schmelzer, *Lectures on the theory and design of an alternating-gradient synchroton*, Genève, 1953.

(2) G. Bonnet, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 62-178.

(3) A. Salvi, *Thèse*, Université de Grenoble, 1961.

(4) P. Grivet, A. Blaquière et G. Bonnet, *Comptes rendus de la* 3e *Conférence internationale d'électronique quantique*, I, Paris, 1964, p. 231-261.

(5) Y. Nishina et G. C. Danielson, *Rev. Sc. Instr.*, 32, 1961, p. 790-793.

(6) A. M. Portis et D. Teaney, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1692-1698.

(7) J. S. Hyde, *Varian Associates*, 6 th-N. M. R.-E. P. R., Workshop Palo Alto, 1962.

(8) E. B. Baker et L. W. Burd, *Rev. Sc. Inst.*, 28, 1957, p. 313.

(9) N. Bloembergen et E. B. Royce, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1912.

(10) I. Solomon, *Proc. XI th Colloque Ampère*, Eindhoven, 1962, p. 36 et 37.

(11) E. L. Sloan, A. Ganssen et E. C. La Vier, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 109.

(12) La présente expérience a été décrite dans le rapport d'activité de M. Gaudaire, au C. N. R. S., en date du 23 février 1964.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Coefficients d'émission secondaire de cibles monocristallines de cuivre sous bombardement ionique.* Note (*) de M. **Bernard Fagot**, Mme **Nicole Colombie** et M. **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le coefficient d'émission secondaire γ_0 de cibles monocristallines de cuivre (100), (110), (111) a été mesuré pour différents azimuths du plan d'incidence en fonction de l'angle d'incidence i. La valeur $\gamma_0 = \gamma_i \cos i$ est caractéristique du plan (h, k, l) perpendiculaire à la direction du faisceau incident et, pour les plans d'une même zone $[u, v, w]$, γ_0 tend vers une valeur maximale caractéristique de la zone. Ces résultats montrent une liaison étroite entre l'émission secondaire et l'opacité du cristal pour les ions du faisceau incident.

Montage expérimental. — Dans une Note précédente [1] nous avons présenté les résultats d'une étude menée à l'aide d'un microscope électronique à émission secondaire et concernant la *variation* du coefficient d'émission γ_i de cibles monocristallines de cuivre en fonction de l'azimuth du plan d'incidence, pour une valeur constante de l'angle d'incidence i des ions A^+. Nous avons complété ce travail à l'aide d'un montage différent, déjà utilisé pour la mesure de γ_i sur des cibles polycristallines [2].

La cible peut tourner autour d'un axe contenu dans le plan de la face bombardée (variation de i). Cet axe peut être amené en coïncidence avec une direction cristallographique connue de la cible. Le courant électronique secondaire est recueilli par un cylindre collecteur convenablement polarisé. Le faisceau incident est soigneusement focalisé et diaphragmé; sa densité sur l'objet peut atteindre $40\,\mu A/mm^2$; dans ces expériences l'énergie des ions est de 40 keV. Ces conditions sont suffisantes pour que la contamination de l'objet ne masque pas le phénomène à la pression de 10^{-6} mm de mercure maintenue dans l'appareil.

Les mesures ont été effectuées sur des faces monocristallines de cuivre (100), (110), (111), pour divers plans d'incidence d'orientation simple, l'angle d'incidence variant de $-60°$ à $+60°$ de $2°,5$ en $2°,5$.

Résultats. — La figure 1 regroupe une série de courbes relevées pour la face (001) du cuivre et différents azimuths du plan d'incidence (courbes en traits pleins). Des planches semblables ont été dressées pour les faces (110) et (111).

1. On note tout d'abord deux types d'influence de l'angle d'incidence :

a. à la croissance de i correspond une augmentation continue de la forme $\gamma_i = \gamma_0/\cos i$. Cette variation est celle qui s'obtient dans les mêmes conditions pour une cible polycristalline;

b. à cette croissance continue se superposent des variations localisées qui dépendent de l'orientation de la face bombardée et de l'azimuth du plan d'incidence. On isole ces variations en traçant les courbes $\gamma_0 = \gamma_i \cos i$ (*fig.* 1, traits discontinus).

2. Les courbes $\gamma_0(i)$ dépendent étroitement de la structure cristalline de la cible;

— chaque minimum peut être affecté des indices h, k, l correspondant à la direction du faisceau ionique rapportée aux axes cristallographiques de la cible;

— les courbes sont symétriques de part et d'autre des minimums correspondant aux directions qui sont axes de symétrie du réseau dans le plan d'incidence considéré. Par exemple :

face (001), plan d'incidence $(\bar{1}00)$: $i = 45°$, direction [011];

face (110), plan d'incidence $(1\bar{1}1)$: $i = 30°$, direction [121];

face (111), plan d'incidence $(0\bar{1}1)$: $i = 36°$, direction [011];

— de même, les courbes tracées à partir de faces différentes mais correspondant à des plans d'incidence de mêmes indices sont partiellement superposables [plan d'incidence (110) sur les faces (001) et (111), et plan d'incidence (100) sur les faces (001) et (110) par exemple].

3. Les valeurs de $\gamma_0 = \gamma_i \cos i$ relevées sur les divers tracés pour les directions $[h, k, l]$ du faisceau incident coïncident bien entre elles (à la précision des mesures, environ 5 %) quelle que soit la face bombardée et l'angle d'incidence. Elles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

$[h, k, l]$.	$\gamma_0 = \gamma_i \cos i$.	$[h, k, l]$.	$\gamma_0 = \gamma_i \cos i$.	$[h, k, l]$.	$\gamma_0 = \gamma_i \cos i$.
110........	1,05	321........	1,85	521........	2,7
100........	1,3	411........	2,3	503........	2,1
211........	1,45	201........	2	433........	2,7
301........	1,8	332........	2,45	221........	2,7
111........	2,05	431........	1,95	543........	3

Ce tableau donne la valeur du coefficient d'émission secondaire sous incidence normale pour chacun de ces plans.

4. En outre, les valeurs maximales de γ_0 dépendent considérablement des indices u, v, w du plan d'incidence et non des indices de la face bombardée. Dans un plan d'incidence donné (u, v, w), le faisceau d'ions se trouve perpendiculaire à des plans appartenant tous à la même zone $[u, v, w]$:

$[u, v, w]$..........	111	100	110	311	331	102
γ_0 (max)...........	2	2,3	2,8	3	3,25	3,25

Maximum : 3,5

5. Il est intéressant de porter les valeurs mesurées de $\gamma_0\,(h, k, l)$ en fonction de $\delta(h, k, l)$ $a^2 = n\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = n\sqrt{\Sigma}$ ($n = 2$ si Σ est pair, $n = 4$ si Σ est impair, pour le réseau C. F. C.). $\delta\,(h, k, l)$ est l'expression de la densité d'atomes distincts dans la projection du réseau sur le plan (h, k, l) et représente ainsi une première évaluation de l'opacité de ce plan.

Les points expérimentaux se répartissent sur une famille de courbes (*fig.* 2). Chacune de ces courbes correspond aux valeurs de δ pour les plans appartenant à une même zone $[u, v, w]$. Pour chacune de ces zones, γ_0 est fonction croissante de δ jusqu'à la valeur maximale précédemment déterminée.

On note parallèlement que, pour les plans d'une zone $[u, v, w]$, lorsque les indices h, k, l augmentent, les atomes viennent remplir sur la projection

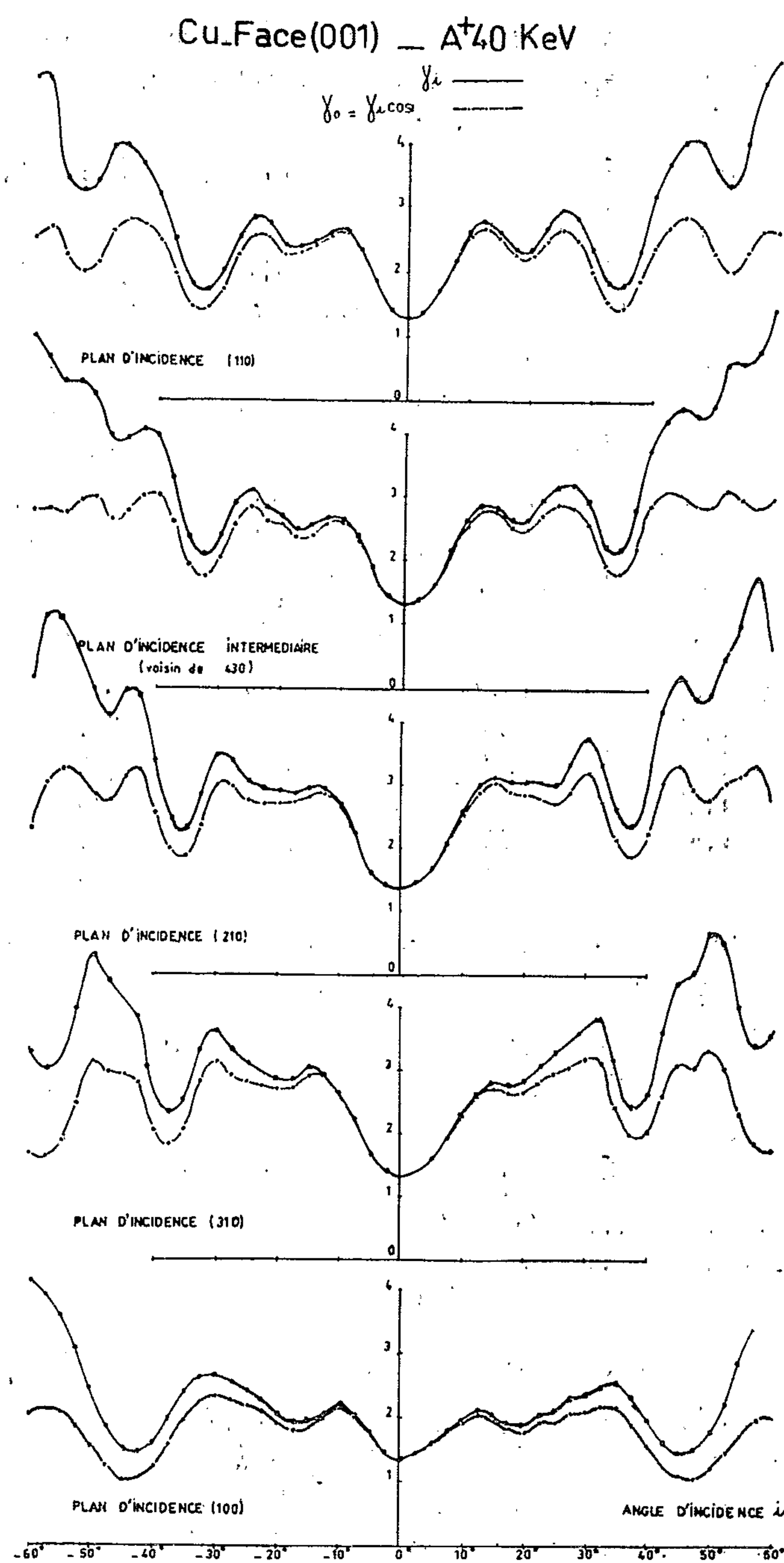


Fig. 1.

du réseau des rangées distantes de $\lambda[u, v, w] = a/n' \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ($n' = 1$ si u, v, w sont de même parité; $n' = 2$ si u, v, w sont de parités différentes, pour le réseau C. F. C.).

L'opacité *maximale* du réseau sera ainsi d'autant plus faible que $\lambda[u, v, w]$ sera plus grande. Dans le cas du réseau C. F. C. l'ordre d'opacité *maximale* croissante est le suivant : [111], [100], [110], [311], [210],...

C'est bien le même ordre que celui mis en évidence sur la figure 2.

Conclusion. — 1° Pour un cristal donné, $\gamma_0 = \gamma_i \cos i$ ne dépend pas de la face bombardée, mais de la direction du faisceau par rapport au réseau de la cible.

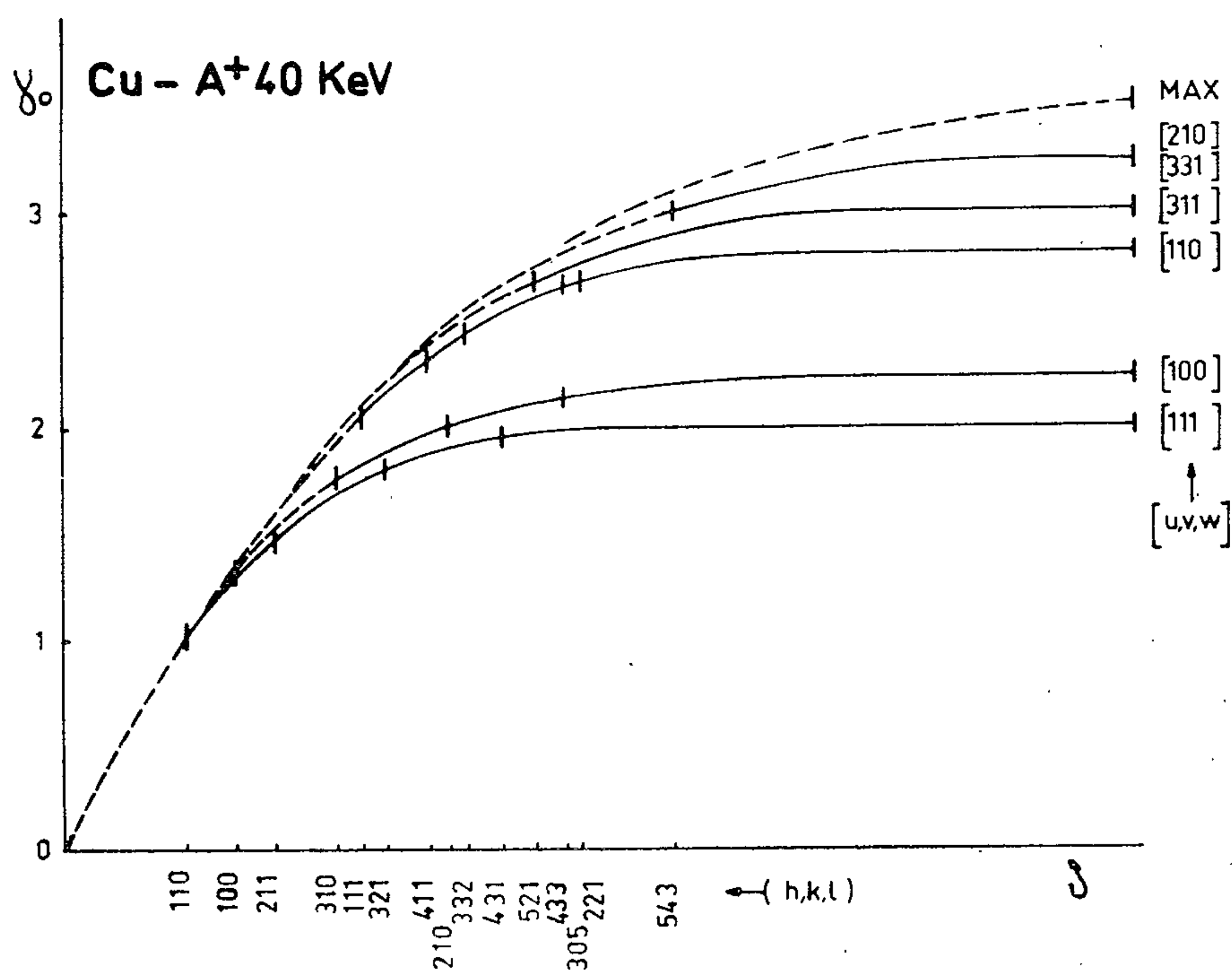


Fig. 2.

2° γ_0 augmente avec l'*opacité* du cristal. Mais l'évaluation de cette opacité par δ est insuffisante; il est nécessaire de tenir compte de la répartition des atomes du réseau projeté sur le plan perpendiculaire au faisceau d'ions, ce qui conduit à définir une opacité maximale pour chaque famille de plans ayant même axe de zone.

3° Notons la coïncidence, dans les limites où la comparaison est possible actuellement, des directions de minimum de γ_0 avec les directions favorables à la *canalisation* des ions vers les couches profondes du cristal, d'après les calculs ou les mesures de différents auteurs [(4), (5)].

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) B. Fagot et C. Fert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1183.

(2) C. Fert, N. Colombie, B. Fagot et Phan Van Chuong, *C. R. Coll. Int. C. N. R. S. : Le bombardement ionique*, Paris, 1961.

(3) Les rapports $\gamma_0(100)/\gamma_0(110)$ et $\gamma_0(111)/\gamma_0(110)$ sont légèrement inférieurs à ceux obtenus sous incidence normale pour ces trois plans avec des ions A^+ de 10 keV par Magnuson et Carlston, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2409.

(4) M. T. Robinson et O. S. Oen, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 2385.

(5) G. R. Piercy, F. Brown, J. A. Davies et M. Mc Cargo, *Phys. Rev. Let.*, 10, 1963 p. 399.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Conditions d'uniformité de la décharge d'un duoplasmatron annulaire.* Note (*) de MM. **Rudolf Becherer, André Bariaud** et **François Prévot**, transmise par M. Francis Perrin.

L'uniformité de la décharge d'un duoplasmatron annulaire dépend d'une façon critique de son champ magnétique. En effet, le courant et l'énergie des ions au voisinage de l'anode sont des fonctions croissantes de la valeur du champ. Une bonne géométrie des électrodes est également nécessaire.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit une source annulaire du type duoplasmatron et montré l'influence de la topographie du champ magnétique sur la fixation de la décharge. La figure 1 représente schématiquement l'appareil en coupe dans un plan méridien.

Cependant, si l'on ne prend pas de précautions spéciales, la décharge n'est pas uniforme le long de l'anneau. La détection des irrégularités de la décharge se fait par observation visuelle, mesures thermiques et observation de la trace de la décharge sur l'anode. Le réglage des paramètres d'ensemble (pression du gaz, tension entre anode et cathode, température de cathode, etc.) ne permet pas d'améliorer beaucoup l'uniformité. Les irrégularités de l'émission électronique de la cathode, quoique notables, ne présentent pas de corrélations avec celles de la décharge.

Par contre, on a constaté une nette corrélation entre l'intensité du champ magnétique et l'intensité locale de la décharge. La figure 2 représente en fonction de la coordonnée azimutale θ, le champ magnétique B_r

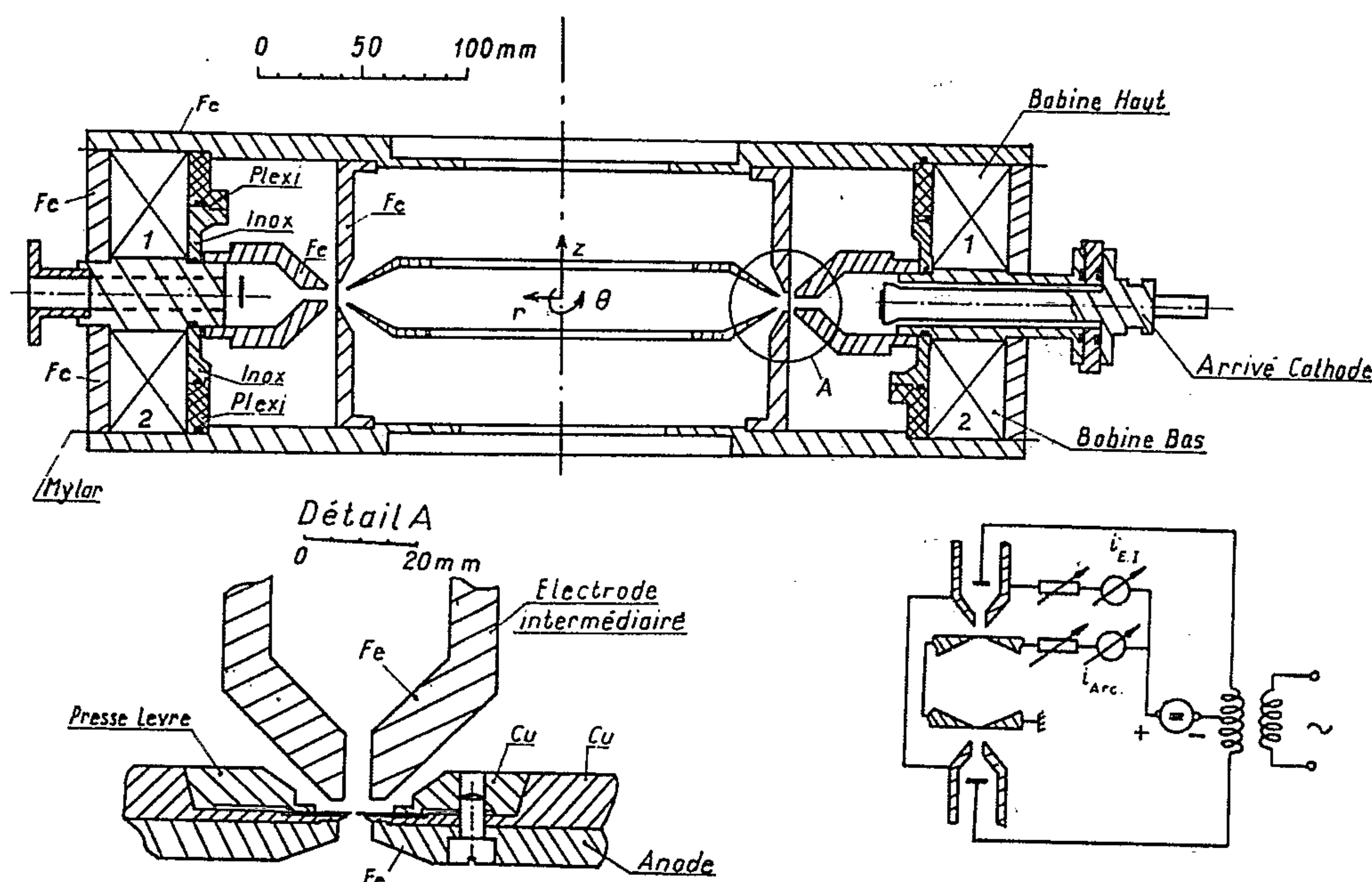


Fig. 1. — Duoplasmatron annulaire. Coupe dans le plan médian. Schéma électrique.

d'une part et la distance radiale entre anode et électrode intermédiaire d'autre part. Il est clair que l'écart $\Delta B/B = 2{,}8\ \%$ observé est dû aux défauts mécaniques des pièces. La figure 3 représente la variation de la température d'équilibre de l'anode mesurée à l'aide de thermocouples blindés situés aux deux valeurs de θ correspondant aux valeurs maximale et minimale de B. On constate que la température, donc l'énergie dans la décharge, augmentent avec B. Ces mesures répétées dans de

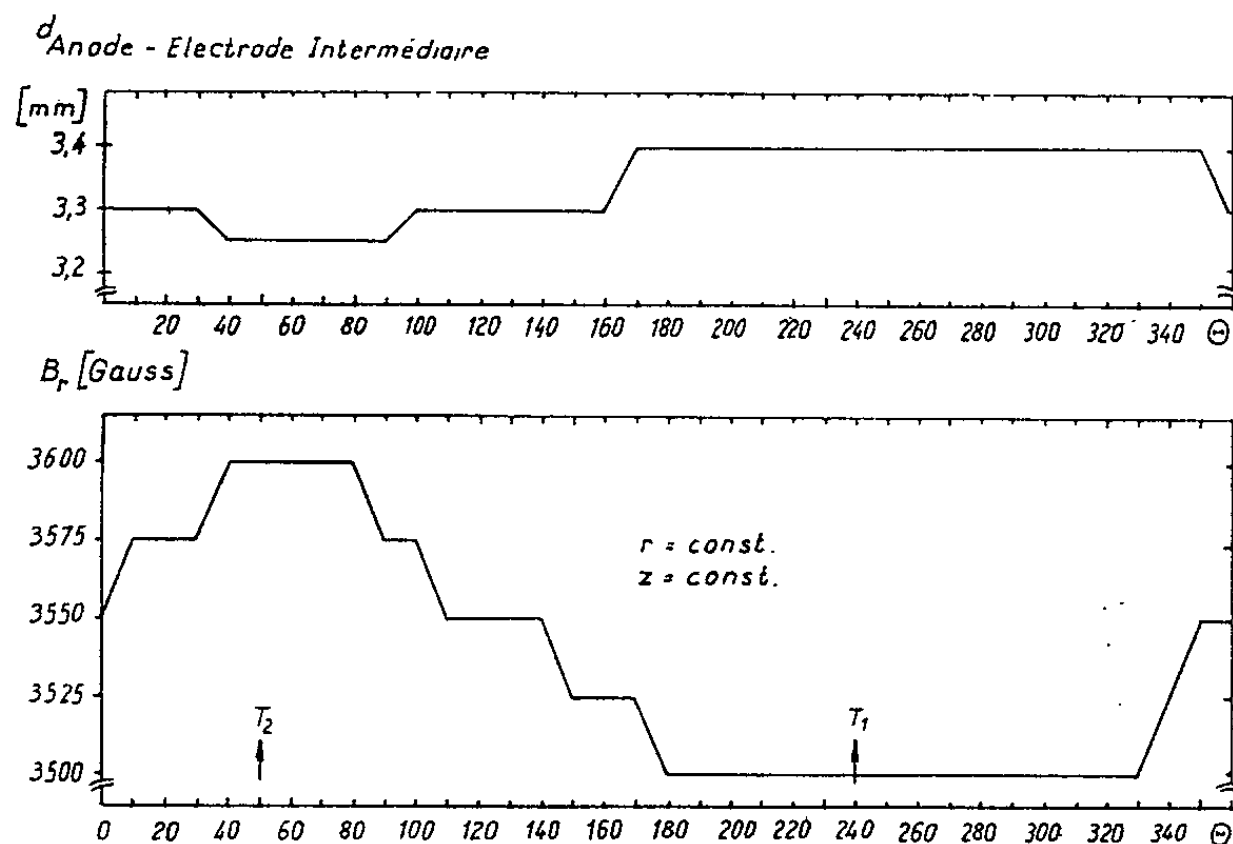
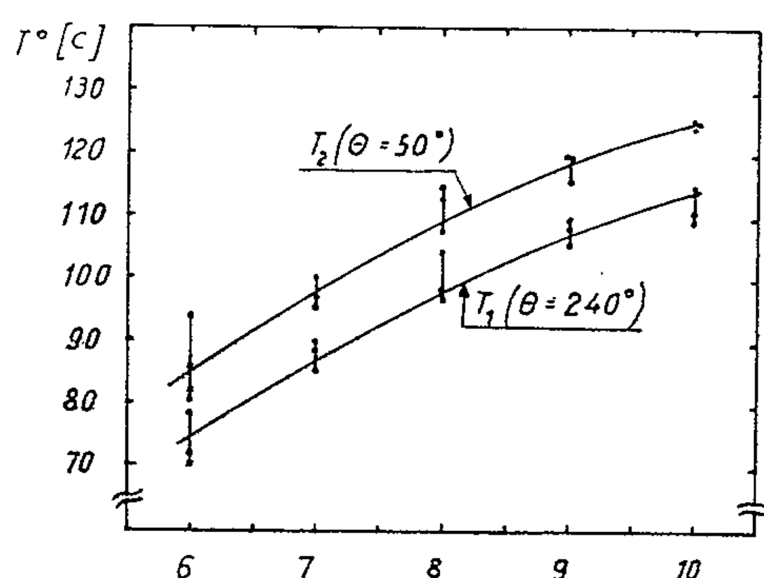


Fig. 2. — Distance anode-électrode intermédiaire $= f(\theta)$; $B_r = f(\theta)$; courant bobine [A].

nombreux cas prouvent le rôle du champ magnétique, mais ne peuvent pas donner des résultats suffisamment précis sur son action.

Pour préciser ce rôle nous avons mesuré directement, à l'aide d'un analyseur électrostatique, le courant et l'énergie des ions qui traversent l'anode par un petit trou (diamètre : 0,8), en fonction du champ magnétique. L'analyseur représenté sur la figure 4, consiste en une cible protégée



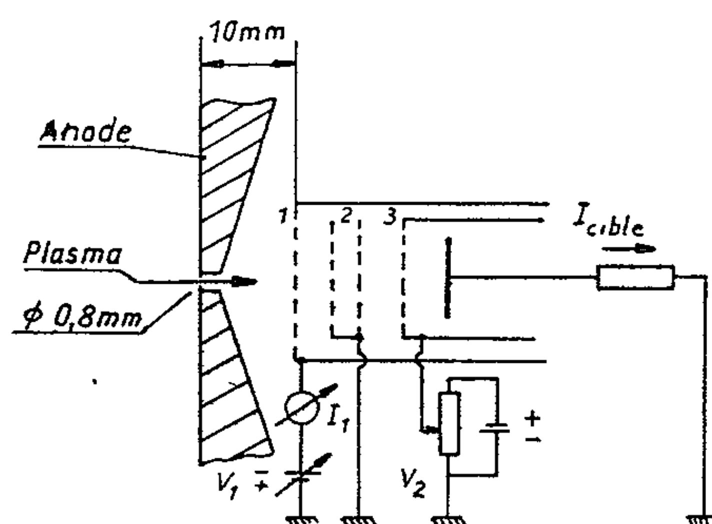


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Température de l'anode $= f(\mathrm{I})$.
$\mathrm{I} = \mathrm{I}_H = \mathrm{I}_B$.

Fig. 4. — Analyseur électrostatique.

par des grilles très fines. La première grille polarisée négativement élimine les électrons tandis que la troisième, polarisée positivement avec une tension variable V_2 analyse l'énergie des ions. Les courbes de la figure 5 montrent que, à la fois, le courant d'ion et l'énergie de ces ions augmentent avec le champ magnétique. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'un maximum de potentiel électrique entre l'anode et l'électrode intermédiaire, bien que le potentiel de l'électrode intermédiaire soit inférieur à celui de

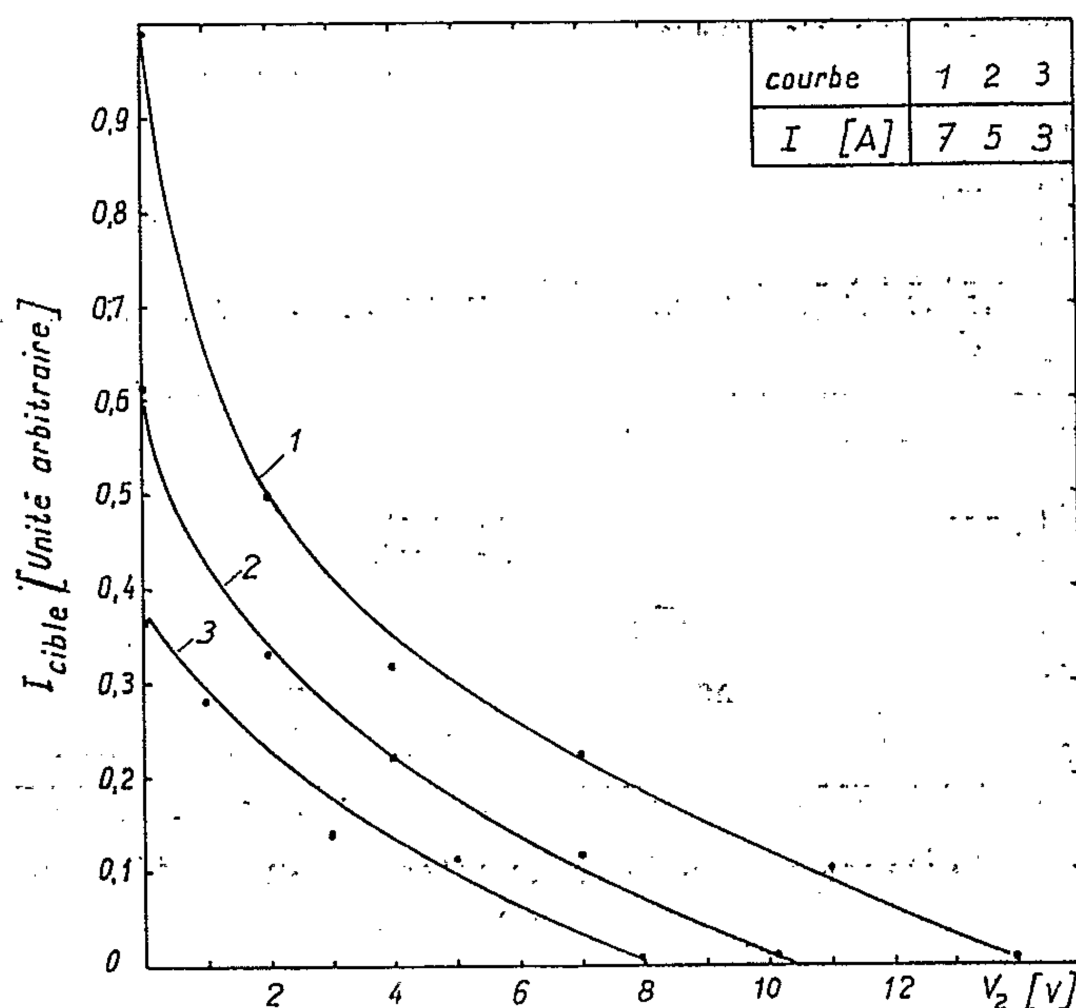


Fig. 5. — Spectre d'énergie d'ions.
$I = I_{II} = I_{B}$.

l'anode ([2]). Par ailleurs, on a vu ([1]) que le courant d'électrons lui aussi augmente avec B. La décharge annulaire semble donc se comporter comme un ensemble de décharges locales juxtaposées et la condition d'uniformité pour la décharge est de réaliser un champ magnétique lui-même suffisamment uniforme en θ.

Enfin le champ électrique produit par les tensions appliquées entre l'électrode intermédiaire et l'anode ne doit pas non plus présenter d'irré-

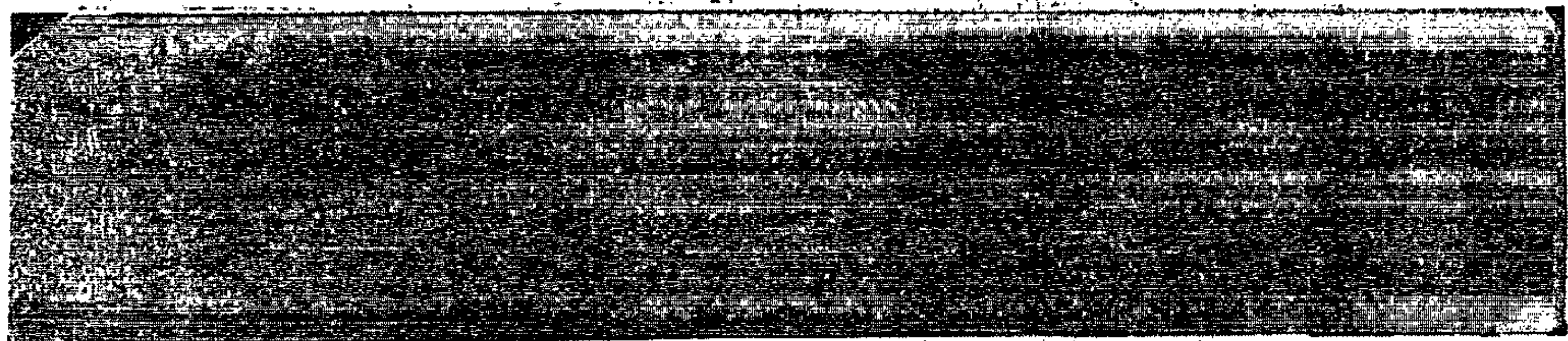


Fig. 6. — Tracé de la décharge sur l'anode.

gularités qui peuvent entraîner des décharges parasites; par exemple, par un mauvais réglage des pièces de serrage des lèvres de l'anode.

En conclusion l'obtention d'une décharge du type duoplasmatron bien uniforme sur une longueur de plus de 60 cm a été possible en assurant une distribution convenable des champs magnétique et électrique dans la région comprise entre l'électrode intermédiaire et l'anode. Dans ces conditions la trace de cette décharge sur une bande de cuivre serrée contre l'anode est un trait rectiligne, uniforme, à bord net et de largeur inférieure à 1 mm. La figure 6 est une photographie de cette trace sur une longueur de 10 cm.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) R. BECHERER, A. BARIAUD et F. PRÉVOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4450.

(2) M. V. ARDENNE, *Experimentelle Technik der Physik*, 2, 1961, p. 227-235.

(*Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Canon coaxial.* Note (*) de MM. **Paul-Étienne Faugeras**, **Jacques Lasry** et **Didier Véron**, transmise par M. Francis Perrin.

Un canon à plasma à électrodes coaxiales et à préionisation annulaire est décrit. Des mesures effectuées sur le plasma produit par ce canon montrent l'existence d'une bouffée de 20 à 40 keV d'énergie longitudinale, suivant l'intensité de la décharge de préionisation et de 1 keV d'énergie transversale moyenne. Le nombre total d'ions contenus dans cette bouffée est de l'ordre de 5.10^{16}.

Un canon à plasma à électrodes coaxiales en cuivre et à injection de deutérium (0,1 cm^3 sous une pression de 3 kg/cm^2), tire parallèlement à un champ magnétique de 800 gauss dans une chambre en pyrex de 15 cm de diamètre, dans laquelle règne une pression de quelques 10^{-7} torr (*fig.* 1).

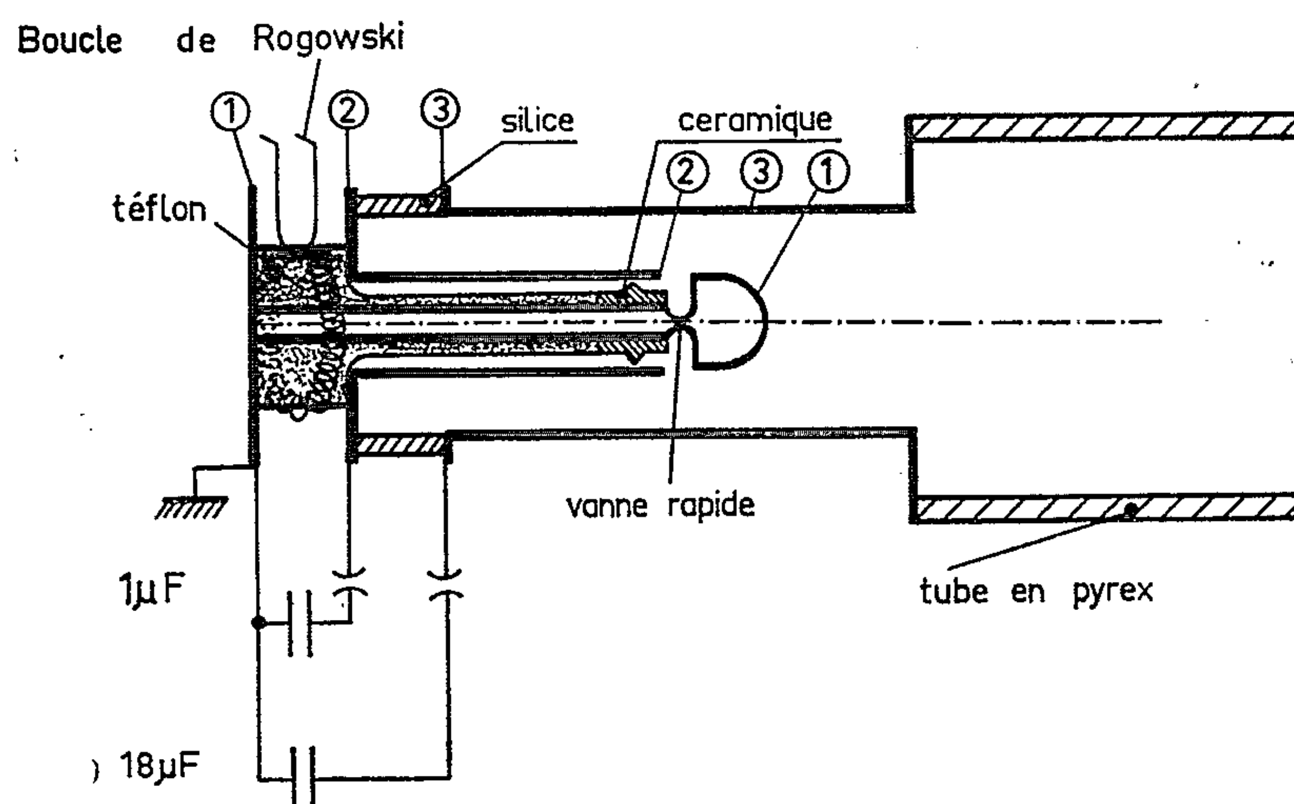


Fig. 1. — Canon coaxial à préionisation annulaire.

L'électrode centrale est scindée en deux tronçons (1) et (2), entre lesquels le gaz est injecté. Un condensateur de capacité variable sous 22 kV, est relié à ces deux tronçons par l'intermédiaire d'un éclateur. Le banc de condensateurs principal (4,5 kJ sous 22 kV) possède une inductance propre de 5.10^{-9} H; il se décharge grâce à 12 éclateurs en parallèle entre l'électrode placée sur l'axe et le tube métallique extérieur (3). L'intensité maximale du courant délivré par le banc principal est de 250 kA.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : une impulsion électromagnétique ouvre la vanne rapide qui libère le deutérium, puis la tension de préionisation est appliquée et la décharge s'amorce entre les deux tronçons de l'électrode centrale. Il en résulte une projection de plasma par effet de striction inverse ([1]). Enfin, après un retard convenable, le banc principal est déchargé dans le plasma formé par le préionisation. L'effet

diamagnétique du plasma est enregistré à l'aide de deux boucles situées respectivement à 80 et 160 cm de la bouche du canon. L'étude de cet effet diamagnétique montre l'existence de deux bouffées de plasma se propageant à des vitesses très différentes. Sauf mention contraire, il ne serait fait allusion, dans la suite, qu'à la première bouffée, c'est-à-dire la plus rapide.

On dispose des paramètres suivants : *a*. instant de déclenchement de la préionisation par rapport à l'ouverture de la vanne; *b*. instant de déclenchement du banc principal par rapport à la préionisation; *c*. courant circulant dans la décharge de préionisation. Ils sont réglés dans les limites permises par l'appareil, de manière à obtenir une première bouffée aussi rapide et aussi diamagnétique que possible, tout en diminuant l'importance relative de la bouffée lente.

Une première série d'expériences a été effectuée dans les conditions suivantes :

Instant de déclenchement de la préionisation par rapport à l'ouverture de la vanne	120 μs
Instant de déclenchement du banc principal par rapport à la préionisation	variable
Capacité de la préionisation	1 μF

La figure 2 *a* représente la variation de la perturbation relative $\Delta\Phi/\Phi_0$ du flux magnétique à 80 et 160 cm du canon en fonction de l'intervalle *t* entre les déclenchements de la préionisation et du banc principal. La figure 2 *b* représente la variation de la vitesse moyenne de la bouffée en fonction du même paramètre *t*. Le maximum de cette vitesse est voisin de $1{,}5.10^8$ cm/s. Le maximum d'amplitude des signaux diamagnétiques est obtenu pour la même valeur de *t*. Les barres verticales en trait pointillé représentent l'écart quadratique moyen (σ) sur une vingtaine de mesures. Les barres en trait plein représentent l'écart quadratique moyen sur la valeur moyenne ($\sigma/\sqrt{n}$, *n* étant le nombre de mesures).

Les résultats indiqués dans la suite de cette Note sont relatifs à une seconde série d'expériences réalisées avec les valeurs suivantes des paramètres du canon :

Instant de déclenchement de la préionisation par rapport à l'ouverture de la vanne	140 μs
Instant de déclenchement du banc principal par rapport à la préionisation	0,9 μs
Capacité de préionisation	2 μF

Les instants de déclenchement de la préionisation et du banc principal correspondent au maximum de vitesse moyenne obtenu pour une capacité de préionisation de 2 μF.

Les mesures diamagnétiques permettent le calcul de la densité linéique d'énergie transversale E du plasma ([2]). Nous obtenons les valeurs suivantes : à 80 cm du canon, $E = 50.10^{16}$ eV/cm; à 120 cm, $E = 13.10^{16}$ eV/cm; à 160 cm, $E = 6.10^{16}$ eV/cm.

La densité n du plasma sur l'axe de la chambre, déduite de la mesure par transmission et par interférométrie d'un signal hyperfréquence de 8 mm de longueur d'onde, est de 4.10^{12} ions/cm^3 à 80 cm de la bouche du canon

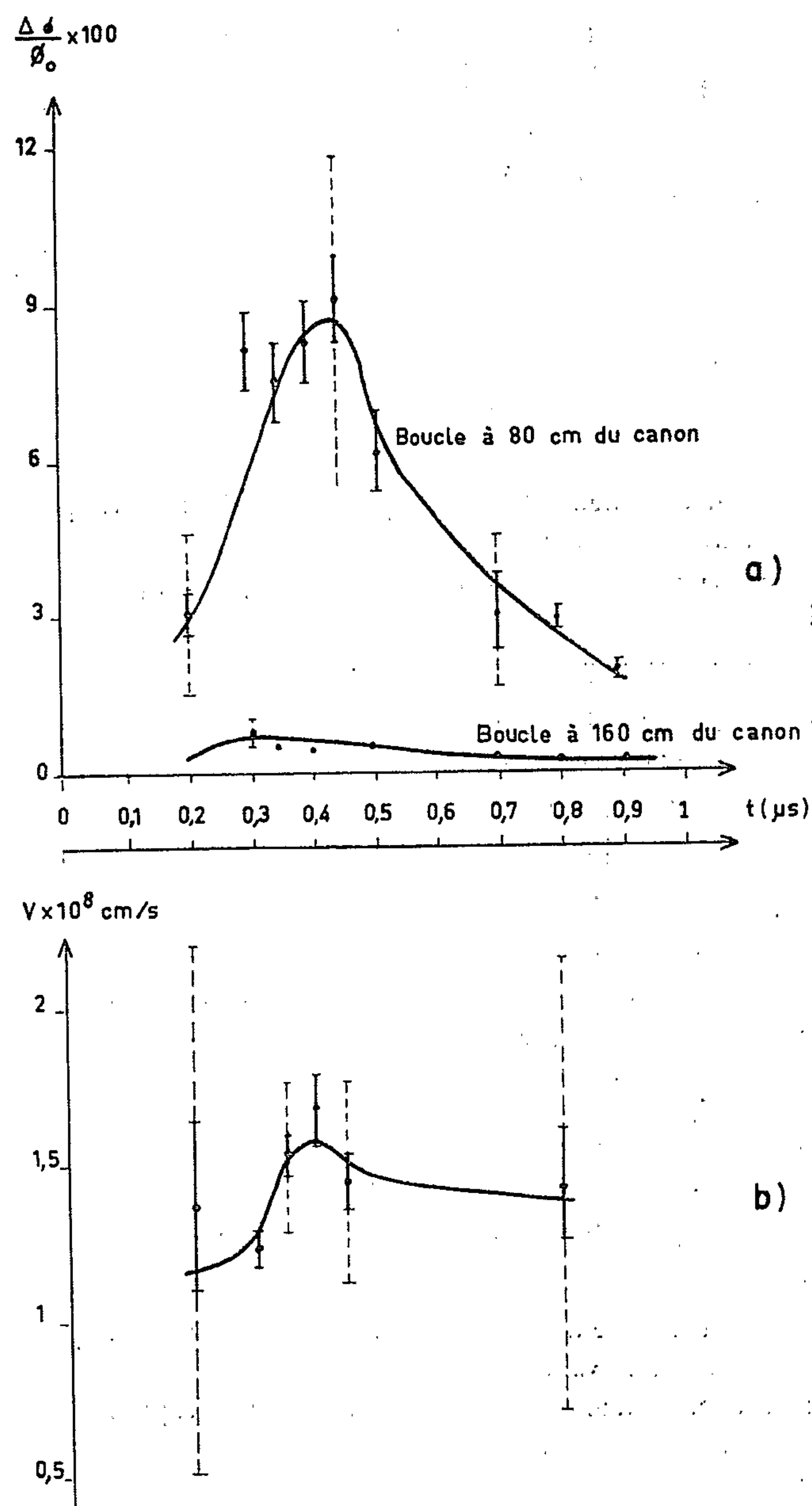


Fig. 2.

et de 3.10^{12} ions/cm^3 à 120 cm. Ces nombres sont calculés en supposant que la distribution radiale du plasma est représentée par une courbe de Gauss dont la largeur à mi-hauteur est égale au demi-rayon de la chambre. Une borne *supérieure* du nombre N d'ions dans une section de 1 cm de longueur de la chambre est obtenue en supposant que la densité est uniforme et

égale à n dans toute la section. Ceci permet de calculer une borne *inférieure* de l'énergie transversale moyenne W des ions : à 80 cm du canon, $W \geq 1000$ eV; à 120 cm, $W \geq 300$ eV. Le nombre total d'ions contenus dans la bouffée rapide est évalué à 5.10^{16}.

Les rayons de giration correspondant à ces énergies sont respectivement 8 et 4,5 cm. En l'absence de champs électriques radiaux, le confinement d'un ion D^+ émis sur l'axe du tube n'est possible que si son rayon de giration est inférieur à la moitié du rayon de la chambre, soit 3,7 cm. Ceci peut expliquer la perte rapide d'énergie transversale moyenne subie par le plasma, les particules rencontrant la paroi à un point d'autant plus proche du canon que leur énergie transversale est plus élevée.

La vitesse longitudinale moyenne de la bouffée rapide est, dans ces conditions, de 2.10^8 cm/s.

Conclusion. — Les résultats relatifs à la vitesse longitudinale de la bouffée rapide ne sont pas incompatibles avec le modèle théorique décrit par certains auteurs (4).

Cependant, l'étude des variations du courant circulant dans le canon et des tensions mesurées aux bornes des diverses électrodes, n'a pas abouti à une interprétation certaine du processus d'accélération.

La mauvaise reproductibilité des décharges observées sur les canons coaxiaux sans préionisation annulaire, a été signalée par différents auteurs (3). La mise en œuvre d'une préionisation annulaire efficace a permis l'obtention d'une bouffée de plasma très diamagnétique et rapide avec une reproductibilité satisfaisante.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) O. A. ANDERSON, *Physics of Fluids*, 1, 1958, p. 489.

(2) F. WAELBROECK et coll., *Fusion nucléaire*, 1962, Suppl. 2, p. 675.

(3) D. E. T. F. ASHBY, *VIe Conférence internationale sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, 11, n° 11, 1963, p. 292; F. H. COENSGEN, Communication privée.

(4) J. G. LINHART, *Nuclear Fusion*, 1, 1961, p. 78 et 81; P. J. HART, *Physics of Fluids*, 5, 1962, p. 38.

(*Association EURATOM-C. E. A.,*
Groupe de Recherches sur la Fusion contrôlée,
Fontenay-aux-Roses, Seine.)

COUCHES MINCES. — *Sur l'obtention de couches minces orientées de zirconium et leur oxydation.* Note (*) de MM. **Michel Denoux** et **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie.

On précise les conditions d'obtention de lames minces monocristallines de zirconium et l'on étudie leur oxydation dans l'air à la pression de 10^{-5} mm de mercure. On montre qu'il se forme à 350° de la zircone cubique en épitaxie sur le métal et qu'il se produit une transformation zircone cubique-zircone monoclinique à partir de 600°. Les relations d'épitaxie métal-support et oxyde métal sont précisées.

Nous avons appliqué la méthode de vaporisation par bombardement électronique à l'obtention de films minces orientés de zirconium. L'analyse du métal utilisé est la suivante : Cr <2; Mn <2; Ni <2; Pb <1; Fe, 5; Si, 8; Al, Ca Ti <10; N, 14; O, 50; H, 18 en parties par million.

Le cristal récepteur est disposé sur une platine chauffante. Un cache mobile permet de masquer le début de la vaporisation. La pression dans l'enceinte de travail est de 2.10^{-6} mm de mercure. Un préchauffage de 1 h à 400° assure le dégazage du support et du métal.

Les dépôts sur NaCl chauffé à 400° présentent une structure fibreuse complexe avec présence d'oxyde (*fig.* 1). Trois types d'orientation apparaissent à l'analyse des diagrammes; nous adopterons pour les classer la nomenclature proposée par P. Conjeaud [1].

Orientation type a : Orientation fibreuse telle que [001] métal//[001] sel//faisceau.

Orientation type b : Orientation fibreuse telle que [100] métal//[110] sel ⊥ faisceau.

Orientation type B : Orientation pseudomonocristalline telle que $(0\bar{3}.4)$ métal//(001) sel avec [100] métal//[110] sel et [243] métal//$[1\bar{1}0]$ sel. Désorientation 10° autour de [100].

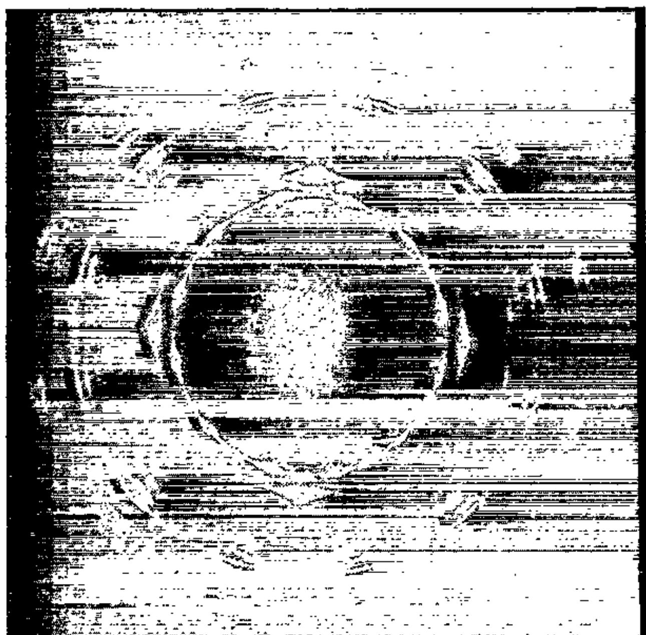


Fig. 1.

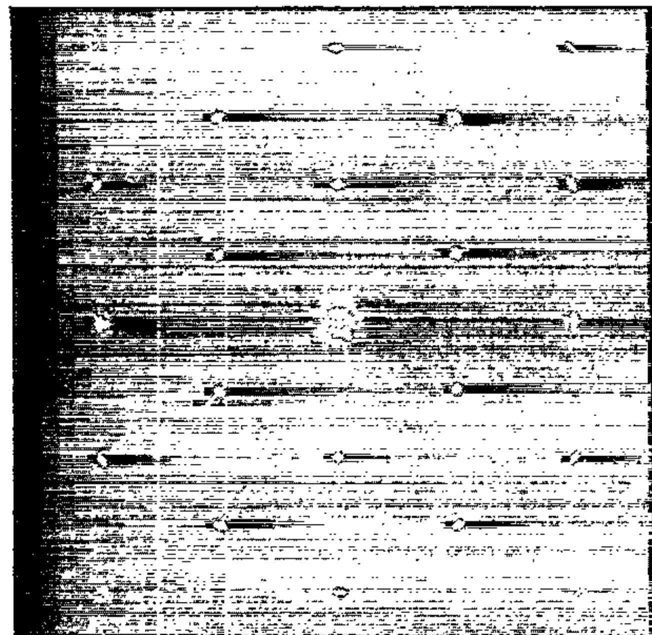


Fig. 3.

Fig. 1. — Zr déposé sur NaCl à 400°C.

Fig. 3. — Zr déposé sur CaF_2 à 600°C.

La figure 2 montre les positions respectives des différents plans et axes cités.

Les dépôts sur fluorine ont un aspect différent suivant que la vaporisation est effectuée lorsque le sel est à 600° ou, lorsqu'après attaque thermique à 600° il est refroidi à 200°. Dans le premier cas, l'orientation monocristalline, appelée A telle que (001) métal//(111) fluorine avec [100] métal//[110] fluorine, n'est pas parfaite et présente une désorientation d'environ ± 3° (*fig.* 3) autour de l'axe [001] du métal parallèle au faisceau

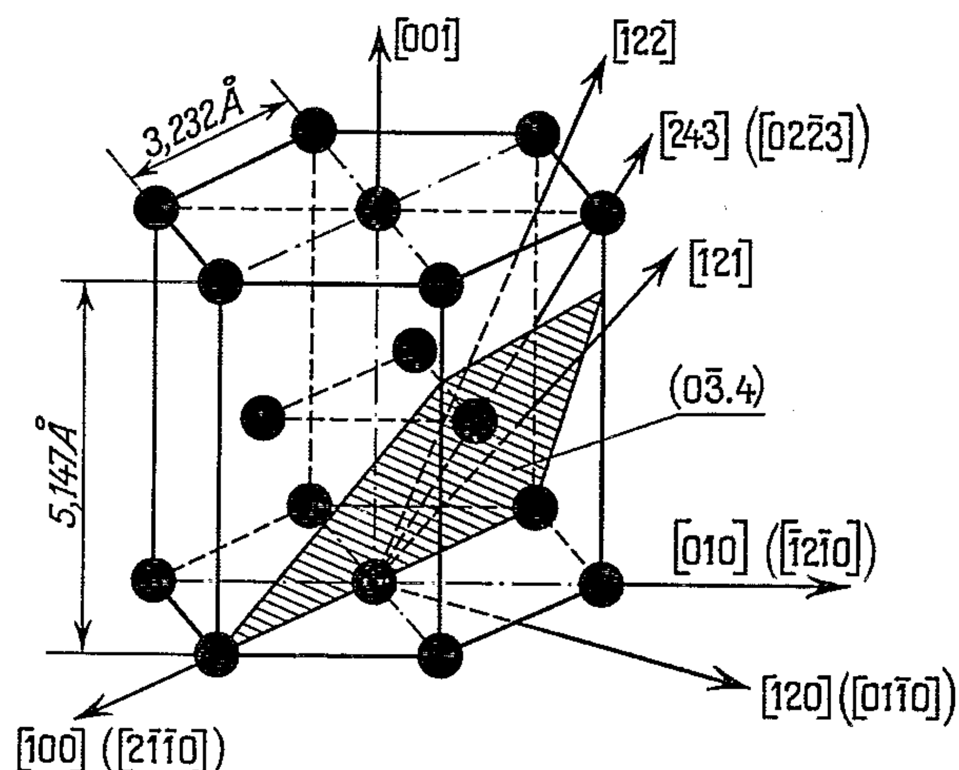


Fig. 2. — Directions et plans principaux du zirconium α.

électronique. Il y a, en outre, présence de traces d'oxyde. Dans le second cas l'orientation type A est parfaite et il n'y a trace d'aucun oxyde (*fig.* 4).

Il semble que le fait de désorber le cristal récepteur par attaque thermique à haute température dans un vide propre permette d'abaisser la température d'épitaxie comme l'ont montré notamment A. Catlin et coll. ([2]).

Les films minces obtenus ont été chauffés dans un diffracteur électronique Trüb-Tauber sous 10^{-5} mm de mercure d'air. Quel que soit le sel

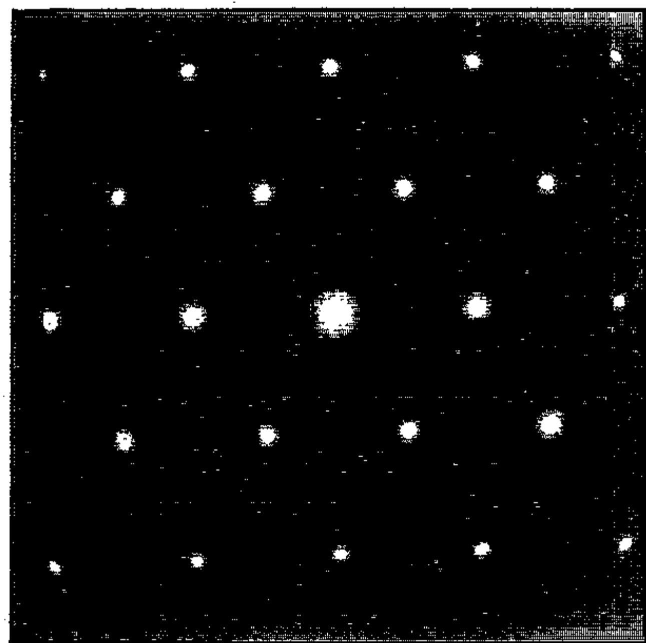


Fig. 4.

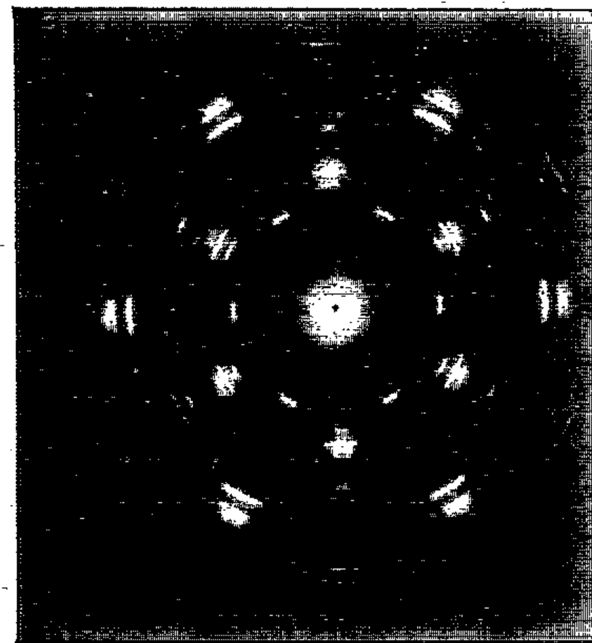


Fig. 6.

Fig. 4. — Zr déposé sur CaF_2 à 200°C après attaque thermique à 600°C.

Fig. 6. — Zr sur CaF_2 oxydé à 800°C sous 10^{-5} mm de mercure d'air.

récepteur et le degré d'orientation du film mince, il se forme d'abord de la zircone cubique vers 350°. Tant que subsiste du métal, c'est-à-dire jusque vers 600°, on n'observe que de la zircone cubique qui, à partir de 600°, se transforme en zircone monoclinique; la réaction est complètement terminée à 800°. Nous avons montré antérieurement ([3]) que cette transformation pouvait s'accompagner d'un passage par la phase tétragonale, confirmant ainsi les travaux de I. I. Korobkov et D. V. Ignatov ([4]).

Sur le plan (001) du métal l'oxyde cubique s'oriente de telle sorte que $(11\bar{2})$ oxyde//(00.1) métal avec [111] oxyde//[120] métal et $[1\bar{1}0]$ oxyde//[100] métal (*fig.* 5). La symétrie du métal entraîne l'existence de

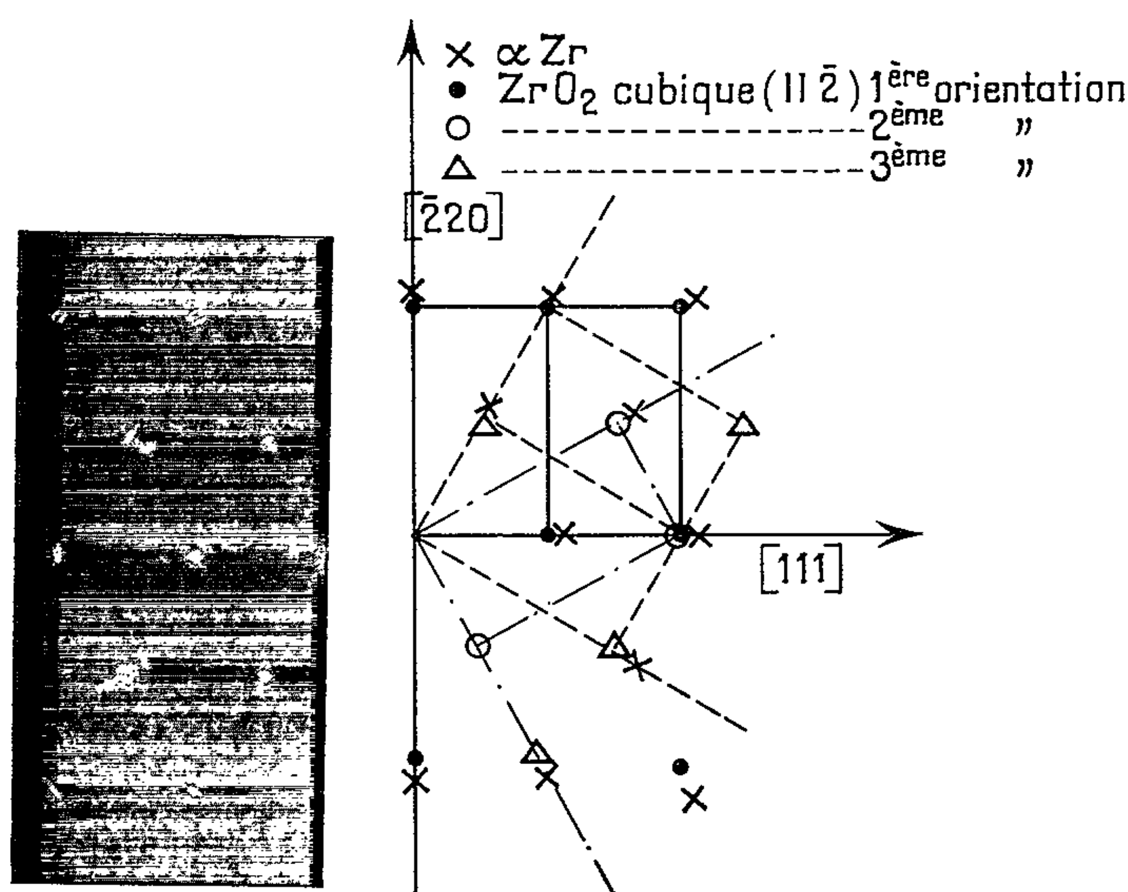


Fig. 5. — Zr sur CaF_2 oxydé à 500° sous 10^{-5} mm de mercure d'air.

six familles identiques de cristallites d'oxyde décalées de 60° autour de [001] métal.

Lorsque le métal présente l'orientation $(0\bar{3}.4)$, l'oxyde croît de façon que (001) oxyde//$(0\bar{3}.4)$ métal avec $[1\bar{1}0]$ oxyde//[243] métal et [110] oxyde//[100] métal.

Dans le cas de l'orientation fibreuse *b* ([100] métal//[110] sel), l'oxyde cubique présente une orientation fibreuse autour de [110] oxyde//[100] métal. Si des traces d'oxyde cubique existent sur la lame mince immédiatement après la vaporisation, les orientations sont les mêmes que celles observées lors de l'oxydation de préparations dépourvues d'oxyde. Cette remarque n'est plus vraie en ce qui concerne la forme monoclinique de la zircone : nous avons toujours observé une orientation fibreuse de la zircone monoclinique formée à 600° à partir de la zircone cubique avec [110] oxyde monoclinique//[110] oxyde cubique (*fig.* 6) alors que dans les rares cas où il existe de l'oxyde monoclinique après vaporisation, il possède une orientation

fibreuse incomplète autour de [10$\bar{1}$]. Cette orientation disparaît progressivement au profit de l'orientation fibreuse [110] au cours du chauffage.

Les relations d'épitaxie établies permettent de dégager les conclusions suivantes :

a. Les rangées les plus denses en atomes du métal se disposent parallèlement aux rangées les plus denses en ions du sel récepteur.

Cette conclusion immédiate dans le cas de l'orientation (00.1) sur (111) fluorine s'applique également à l'orientation (0$\bar{3}$.4)//(001) NaCl à condition de faire intervenir les plans peu inclinés sur (0$\bar{3}$.4). Celui-ci est, en fait, la position moyenne d'un plan incliné de 35° par rapport au plan (01.0) et en rotation de ± 10° autour de la rangée [100], c'est-à-dire oscillant entre les plans (0$\bar{1}$.1) et (0$\bar{1}$.2). La rangée moyenne [243] oscille alors entre [122] et [121]. On peut à courte distance l'assimiler à une rangée dense comme le montre le schéma (*fig.* 7).

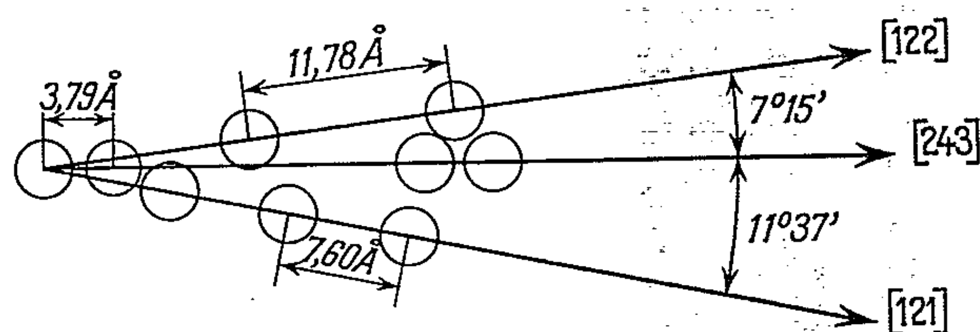


Fig. 7. — Disposition des atomes de zirconium dans la direction moyenne [243].

b. Les rangées les plus denses en ions métalliques de l'oxyde cubique se disposent parallèlement aux rangées les plus denses du métal en tenant compte de la notion de rangée moyenne dense à courte distance.

c. L'oxyde monoclinique se développe à partir de l'oxyde cubique avec seulement un axe bien défini.

Notre étude montre, d'autre part, que la forme initiale de la zircone développée sur films minces de zirconium à des températures inférieures à 500° est la forme cubique confirmant ainsi différentes observations [(4), (5)]. Cette forme cristallographique n'est pas stable dans le temps; elle évolue très lentement vers la forme monoclinique. Après un mois de séjour à l'air à l'ambiante, nous n'avons observé qu'un début de transformation cubique → monoclinique.

On peut raisonnablement penser que la zircone cubique n'est pas stœchiométrique et qu'à la composition ZrO_2 elle se transforme en zircone monoclinique.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) P. Conjeaud, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 32, 1955.
(2) A. Catlin, A. J. Bellemore et R. R. Humphris, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 251.
(3) M. Denoux et L. Tertian, *Coll. Soc. Fr. Micr. Electr.*, Strasbourg, 1964.
(4) I. I. Korobkov et D. V. Ignatov, *Dokl. Akad. Naouk.*, S. S. S. R., n° 3, 1958 p. 527.
(5) P. H. Draper et J. Harvey, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 873 à 879.

(*Laboratoire de Rayons X, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur le mécanisme de la fluorescence retardée des impuretés dans les cristaux de molécules aromatiques, au voisinage de la température ordinaire.* Note (*) de M. **Yvan Rousset**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'étude de la variation de l'intensité de la fluorescence retardée en fonction de la concentration de l'impureté et de la température montre qu'une partie de l'énergie absorbée par les molécules de solvant est d'abord piégée sous forme d'énergie électronique dans des états métastables liés au solvant et ne revient dans la bande de l'exciton, d'où elle peut atteindre l'impureté, que si la température est suffisamment élevée.

L'étude de la luminescence est un critère de choix pour mettre en évidence des transferts d'activation, c'est-à-dire le passage de l'énergie électronique d'une molécule excitée à une molécule dans l'état normal. Des phénomènes de fluorescence sensibilisée ont été observés dans le cas des vapeurs, des solutions fluides ou rigidifiées et dans les cristaux moléculaires. Dans le cas des cristaux de naphtalène souillés d'anthracène par exemple, l'efficacité des transferts de l'énergie absorbée par les molécules de solvant jusqu'aux pièges constitués par les molécules d'anthracène s'explique mieux par une migration de l'énergie électronique (exciton) que par un transfert inductif à grande distance. Dans ces conditions, la durée des transferts de molécule à molécule doit être inférieure à la durée des vibrations moléculaires (10^{-12} s) : effectivement les durées de vie des fluorescences du solvant et du soluté sont du même ordre de grandeur (10^{-8} s).

Cependant, en utilisant un phosphoroscope puissant et un spectrographe extra-lumineux, Lacueille (1) avait observé à la température ordinaire une fluorescence retardée de faible intensité, avec des cristaux de naphtalène où la fraction molaire en anthracène ne dépassait pas 10^{-6}; la durée de vie était de l'ordre de 10^{-3} s. Grâce à l'emploi de cristaux solvants de grande pureté, j'ai pu étendre l'intervalle des concentrations étudiées et en adaptant un cryostat sur le montage de Lacueille amélioré (2), j'ai pu étudier la variation, avec la température, du rendement de la fluorescence retardée.

1. *Variation de l'intensité de la fluorescence retardée avec la concentration de l'impureté.* — Les mesures sont relatives à des poudres cristallines de naphtalène et de phénanthrène renfermant de l'anthracène et d'anthracène renfermant du naphtacène.

Pour un même solvant, l'intensité I de la fluorescence retardée augmente lentement avec la concentration c de l'impureté.

Dans le cas du naphtalène, où grâce à une purification très poussée par la technique de la fusion de zones nous disposions d'un produit dont la concentration en anthracène était de l'ordre de 10^{-12}, nous avons pu

opérer sur des mélanges de concentration en anthracène comprises entre 10^{-5} et 10^{-12} et nous avons trouvé une variation linéaire de log I en fonction de log c avec un coefficient de proportionnalité α voisin de 0,13. Avec du phénanthrène purifié auquel nous avons ajouté de 10^{-8} à 10^{-3} d'anthracène, nous avons trouvé $\alpha = 0{,}10$. Enfin avec le naphtacène dissous dans l'anthracène $\alpha = 0{,}13$ ([3]).

2. *Variation de l'intensité de la fluorescence retardée avec la température.* — L'intensité de la fluorescence retardée de l'impureté diminue rapidement quand on abaisse la température. De la variation linéaire de log I en fonction de T^{-1} on déduit la valeur d'une énergie d'activation ΔE, définie par $I = I_0 \exp(-\Delta E/kT)$, différente pour chaque cristal solvant : 470 cm^{-1} pour le naphtalène, 255 cm^{-1} pour le phénanthrène et 1700 cm^{-1} pour l'anthracène. Cette énergie ne dépend pas de la concentration. A cause

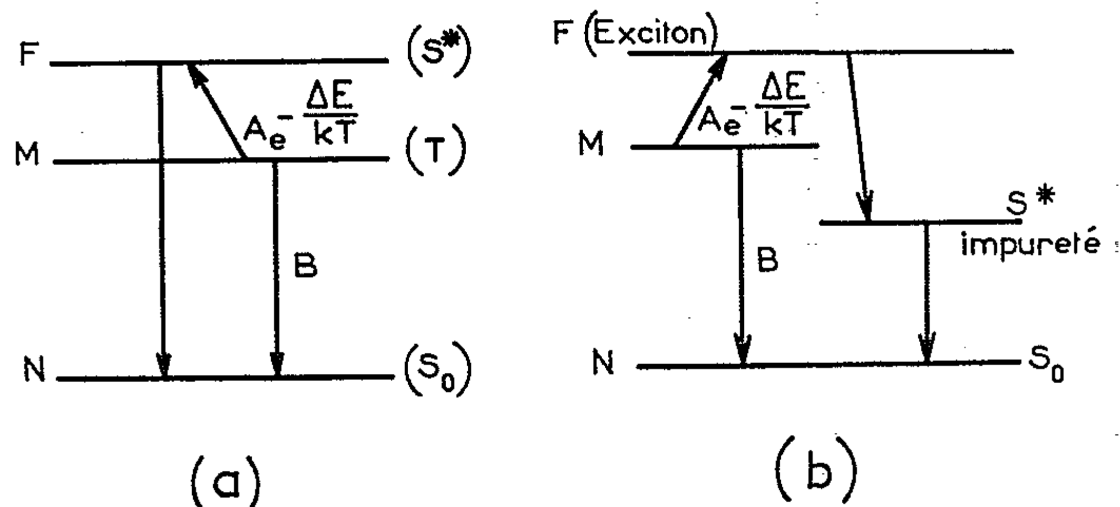


Fig. 1.
Mécanisme de la fluorescence retardée :
a, d'un colorant; *b*, d'une impureté dans un cristal moléculaire.

de sa valeur élevée dans le cas de l'anthracène, la fluorescence retardée du naphtacène disparaît pratiquement à — 20°C pour des teneurs moyennes de 10^{-6}.

Toutes ces comparaisons d'intensité relatives à un même solvant ont été faites l'excitation restant constante, puisque l'absorption des radiations efficaces, qui est due uniquement aux molécules de solvant, ne varie pas d'un échantillon à l'autre. Par contre le rendement du phosphoroscope diminue rapidement quand la durée de vie du rayonnement qui en émerge devient inférieure à 10^{-4} s. Nous avons vérifié que la durée de vie de la fluorescence retardée des impuretés ne variait sensiblement pas avec la température et avec la concentration. Nous avons trouvé $6{,}3.10^{-4}$ s pour l'anthracène dans le naphtalène, $1{,}8.10^{-3}$ s pour l'anthracène dans le phénanthrène et $7{,}2.10^{-4}$ s pour le naphtacène dans l'anthracène.

3. *Interprétation des résultats expérimentaux.* — Ces deux séries de mesures nous ont amené à proposer un mécanisme tout différent de celui avancé par Lacueille ([1]). Au lieu d'expliquer le retard de l'émission sur l'excitation par la durée du trajet de l'exciton depuis les molécules de

solvant excitées jusqu'aux molécules d'impuretés, on doit admettre qu'une partie de l'énergie absorbée par les molécules du solvant est piégée sous forme d'énergie électronique dans des états métastables *liés à des molécules de solvant* dont les états énergétiques seraient modifiés par des défauts du réseau. Sous l'effet de l'agitation thermique, une partie de cette énergie est amenée dans la bande de l'exciton, d'où elle atteint alors instantanément les molécules d'impuretés dispersées dans le cristal et provoque leur fluorescence. En supposant les pièges liés au solvant on explique la faible variation de l'énergie piégée avec la concentration de l'impureté.

Ce mécanisme est comparable à celui de la phosphorescence α des colorants qu'on peut observer avec les solutions rigides à la température ordinaire avec la différence toutefois que l'état métastable est l'état triplet de la molécule du soluté et qu'une fois atteint le niveau S^*, l'émission $S^* \rightarrow S$ est directe (*fig.* 1 *a*) tandis que dans un cristal moléculaire il faut faire intervenir le transfert par exciton jusqu'à l'impureté, l'excitation de cette molécule et son émission (mais ces phénomènes sont quasi instantanés) (*fig.* 1 *b*). Dans les deux cas le terme $A \exp(-\Delta E/kT)$ est négligeable devant la probabilité B de la désactivation sans émission de l'état métastable; la durée de vie est pratiquement celle de l'état métastable, donc sensiblement constante dans le faible intervalle de température où ces émissions retardées sont observables et l'intensité varie comme $\exp(-\Delta E/kT)$.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) R. Lacueille, *Thèse de IIIe cycle de Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1959; A. Rousset, R. Lochet, R. Lacueille et Y. Meyer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2045; *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 55 S.

(2) R. Lochet et A. Rousset, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 102 S; R. Lochet et Y. Rousset, *Ibid.*, 24, 1963, p. 286.

(3) Nous avons admis cette loi de variation pour contrôler la purification par fusion de zones. A cause de cette lente augmentation, on obtient sur un même cliché, avec des temps de pose de l'ordre de la minute, des spectres de densités convenables pour une étude sensitométrique avec des échantillons de naphtalène dont la teneur en anthracène peut varier dans un rapport 10^{-6}.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nucléation et croissance de l'oxyde cuivreux sur du cuivre sous bombardement d'ions oxygène.* Note (*) de Mlle **Madeleine Meyer** et M. **Pierre Haymann**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La formation de l'oxyde se fait suivant le processus classique de germination et croissance ([1]). Dans certaines conditions, l'épitaxie de l'oxyde sur le cuivre est améliorée, le temps d'incubation ainsi que la vitesse de croissance des germes sont modifiés. Le mécanisme de croissance de l'oxyde sous bombardement ionique est différent suivant le domaine de température étudié.

Conditions expérimentales. — Des monocristaux de cuivre d'orientation (110) sont polis électrolytiquement, puis bombardés à l'aide d'ions O_2^+ de 12 keV, la densité ionique étant d'environ 0,2 μA/cm^2. Les échantillons sont chauffés entre 350 et 800°, des expériences témoins sont effectuées en chauffant des monocristaux sous pression réduite d'oxygène, cette pression est choisie de telle façon que le flux de molécules d'oxygène arrivant sur l'échantillon soit le même que le flux ionique. Le dispositif d'attaque ionique utilisé a déjà été décrit ([2]); il permet l'observation de l'échantillon en microscopie optique et en diffraction électronique dans l'appareil.

Résultats. — La variation de l'incidence du faisceau ionique par rapport au monocristal influence l'épitaxie de l'oxyde sur le métal. L'oxyde cuivreux obtenu à 350° par bombardement sous une incidence normale présente une orientation fibreuse d'axe [110]. Un monocristal, bombardé à la même température sous une incidence de 45° se recouvre d'une couche d'oxyde orienté (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

L'étude en diffraction haute résolution de ces couches d'oxyde a permis de retrouver les relations d'épitaxie signalées par différents auteurs ([3]) :

$$(110)_{Cu_2O}//(110)_{Cu}, \quad [1\bar{1}0]_{Cu_2O}//[1\bar{1}0]_{Cu}.$$



Fig. 1 *a*.
Incidence normale.

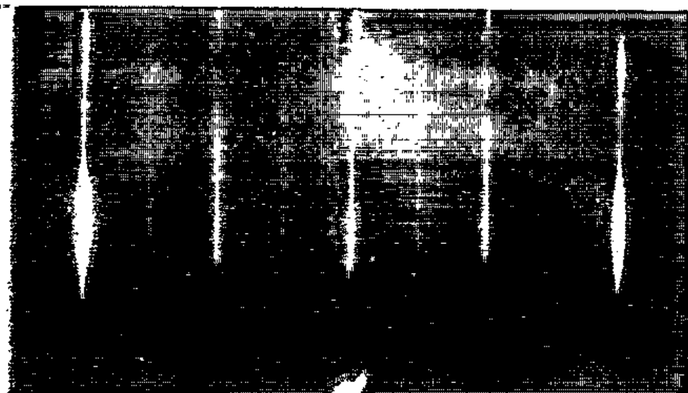


Fig. 1 *b*.
Incidence de 45°.

Fig. 1. — Diagrammes de diffraction électronique par réflexion obtenus sur un monocristal de cuivre bombardé à 350° par des ions oxygène sous différentes incidences.

Dans la suite des expériences, on a conservé une incidence de 45° afin de favoriser l'épitaxie.

Le bombardement ionique diminue notablement la période d'incubation. Après 1 h d'oxydation sous pression réduite (3.10^{-4} mm de mercure) d'oxygène à 650°, on n'observe pas de germes en microscopie optique. Par contre, un bombardement de 15 mn, effectué à la même température, est suffisant pour faire apparaître des germes visibles en microscopie optique.



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Empreinte carbone-platine d'un germe de Cu_2O formé sur une surface de cuivre bombardée 45 mn à 450° et présentant de l'attaque sélective (G × 5 000).

Fig. 3. — Germe d'oxyde formé sur une surface de cuivre bombardée 1 h à 650° et attaqué sélectivement (G × 4 000).

Les germes obtenus à 450 et à 650° présentent une attaque sélective très fine qui se conserve au cours de la croissance (*fig.* 2 et 3). L'attaque sélective apparaît également sur la couche d'oxyde continue située entre les germes; cela prouve l'existence d'une couche d'oxyde bien orienté, d'épaisseur supérieure à 50 Å [4].

La croissance des germes et de la couche continue située entre les germes est modifiée par le bombardement ionique; toutefois, les résultats expérimentaux sont différents suivant le domaine de température où l'on opère.



Fig. 4 *a*.
Durée : 30 mn (G × 200).

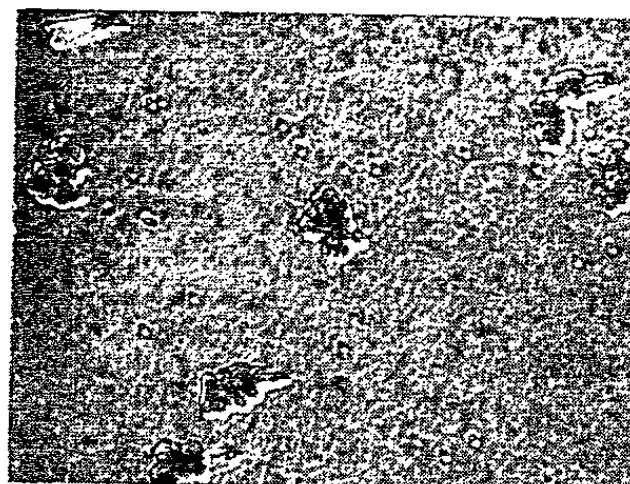


Fig. 4 *b*.
Durée : 45 mn (G × 200).

Fig. 4. — Surfaces de cuivre observées en microscopie optique après des bombardements de durée variable à 450°.

A basse température (450°), les dimensions des germes varient assez peu avec le temps de bombardement (*fig.* 4 *a* et 4 *b*). L'épaisseur de la couche continue croît en fonction du temps et atteint la hauteur des germes après un bombardement d'une durée supérieure à 1 h.

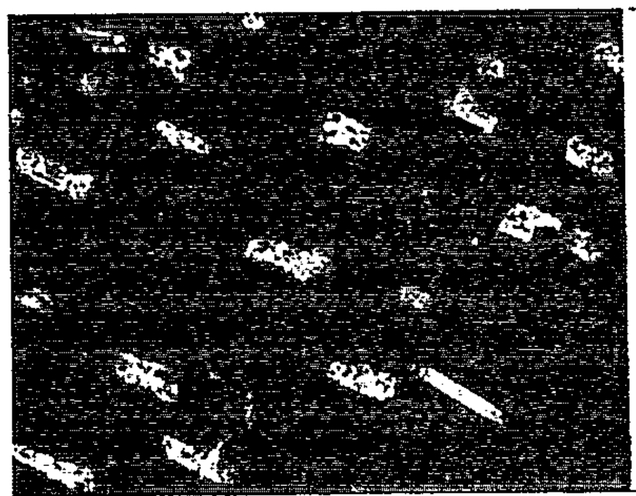


Fig. 5 *a*.
Durée du bombardement :
30 mn (G × 200).

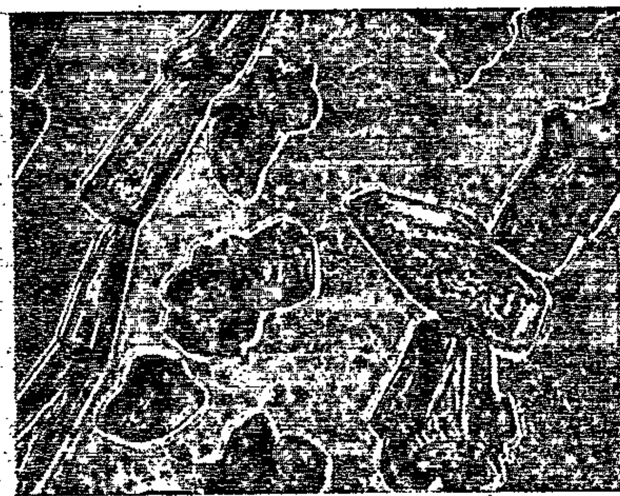


Fig. 5 *b*.
Durée du bombardement :
45 mn (G × 200).

Fig. 5. — Surfaces de cuivre observées en microscopie optique après un bombardement à 650°.

A 650° au contraire, la superficie des germes augmente très rapidement et le taux de recouvrement de la surface ne croît pas linéairement en fonction du temps de bombardement (*fig.* 5 *a* et 5 *b*). Le recouvrement est total pour un bombardement de 1 h. La croissance rapide des germes sous bombardement ionique est encore plus nette à 800° (*fig.* 6 *a* et 6 *b*);

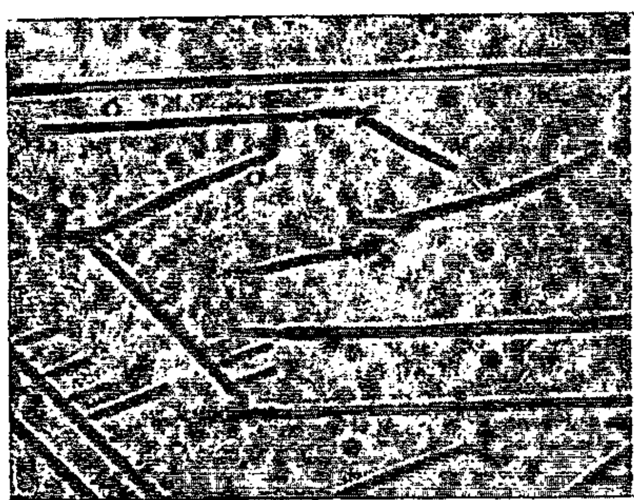


Fig. 6 *a*.
Durée du bombardement :
30 mn (G × 100).



Fig. 6 *b*.
Durée du bombardement :
45 mn (G × 100).

Fig. 6. — Aspects d'une surface de cuivre observée en microscopie optique après un bombardement d'ions oxygène à 800°.

leur structure est analogue à celle des germes obtenus par oxydation sous pression réduite d'oxygène (*fig.* 7 et 8) à 650°, qui présentent cependant une structure beaucoup moins fine que celle de l'attaque sélective.

Conclusion. — Pour des températures inférieures à 500°, la croissance de la couche d'oxyde ne fait pratiquement pas intervenir de migration

superficielle, les germes ne se développent pas aux dépens de la couche continue, c'est cette dernière qui croît et atteint finalement l'épaisseur des germes. A 650°, le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le cuivre intervient ainsi que la migration superficielle; on observe alors un mécanisme de croissance du type classique ([1]). Le recouvrement total de

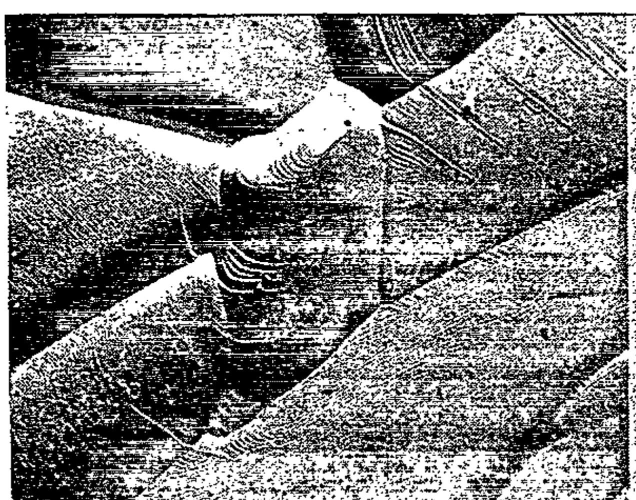


Fig. 7.

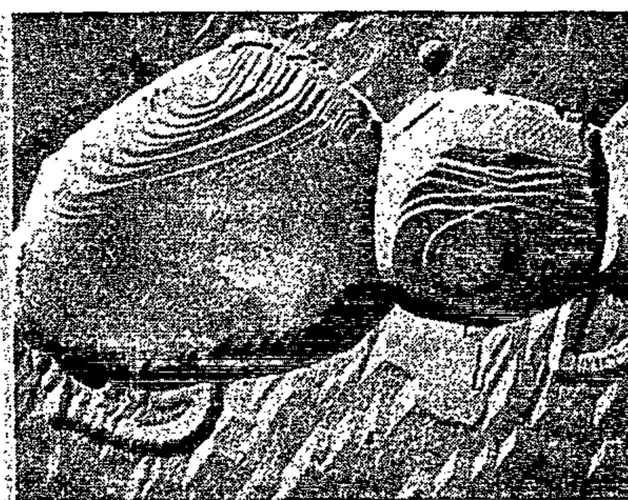


Fig. 8.

Fig. 7. — Empreinte carbone-platine d'une surface de cuivre bombardée 45 mn à 800° (G × 3 000).

Fig. 8. — Surface de cuivre chauffée 50 mn à 650° sous une pression réduite d'oxygène (5.10^{-4} mm de mercure) (G × 10 000).

la surface se fait par croissance superficielle des germes. Une autre action importante du bombardement ionique est l'amélioration de l'épitaxie reliée aux directions de pénétration particulière des ions qui sont les directions [110] du cuivre.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) J. Bénard, F. Gronlund, J. Oudar et M. Duret, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 799.
([2]) P. Haymann et H. Gervais, *Colloque sur le bombardement ionique*, C. N. R. S., 1961, p. 79.
([3]) K. R. Lawless et A. T. Gwathmey, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 153.
([4]) P. Haymann et C. Waldburger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3280.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude expérimentale de certaines propriétés optiques du molybdène en couches minces.* Note (*) de M. **Christian Mouttet**, présentée par M. Jean Laval.

Étude, sous vide et pour différentes radiations, des variations, en fonction de l'épaisseur massique, des facteurs de réflexion et transmission des couches minces de molybdène. On a constaté que le facteur de réflexion côté support passe par un minimum et que, pour certaines épaisseurs, il est indépendant de la longueur d'onde dans le domaine spectral utilisé (visible et proche ultraviolet).

L'étude des propriétés optiques du molybdène en couches minces n'a fait, à ce jour, l'objet que d'un petit nombre de travaux, les dépôts étant souvent effectués par projection cathodique du métal [(1), (2), (3)].

L'appareillage utilisé, pour la préparation des couches et leur étude optique, a été décrit dans un récent article (4). Il permet l'obtention simultanée, par condensation sur un support en quartz cristallin, de cinq couches métalliques dont les épaisseurs massiques varient de d à $d/16$. Ces épaisseurs sont déterminées après pesée, sous vide, du dépôt obtenu sur une lamelle de microscope. L'évaporation du métal est réalisée dans un vide de quelques 10^{-4} pascal, au moyen d'un chauffage par induction en haute fréquence. On évite ainsi l'emploi d'un creuset contenant le métal en fusion et par suite le risque de projection simultanée du matériau constituant ce creuset. Cet appareillage permet également la mesure, sous vide, du facteur de transmission T, des facteurs de réflexion, R côté vide et R′ côté support, et du changement de phase $\varphi_{R'}$ à la réflexion côté support.

Nous avons mesuré, pour 12 radiations de longueurs d'onde comprises entre 254 et 546 mμ, les facteurs de transmission et de réflexion de cinq couches de molybdène dont les épaisseurs massiques étaient comprises entre 5,5 et 0,34 mμ. Les figures 1, 2 et 3 représentent, en fonction de l'épaisseur massique et pour différentes longueurs d'onde, les variations des coefficients T, R et R′. Pour ne pas surcharger les figures, les points expérimentaux correspondant à la couche de plus faible épaisseur massique n'ont pas été indiqués. On peut remarquer une nette diminution du facteur de transmission T lorsqu'on passe du visible à l'ultraviolet. D'autre part, les courbes de la figure 3 montrent un certain nombre de propriétés intéressantes du facteur de réflexion côté support :

1° Pour chaque longueur d'onde, la courbe donnant la variation de R′ en fonction de l'épaisseur massique passe par un minimum pour une épaisseur voisine de 2 mμ. Ce phénomène, observé par P. Rouard (5) avec des lames minces d'argent, a été étudié d'une manière systématique par P. Rouard et P. Cotton (6) qui ont recherché, pour de nombreux métaux, le déplacement de ce minimum avec la longueur d'onde. Dans le cas des couches de molybdène, ce déplacement du minimum de R′ est

faible, même pour un intervalle spectral important. Ceci explique l'absence de vives colorations lorsque la lame est éclairée normalement en lumière blanche.

2° Pour une épaisseur massique voisine de 2,75 mμ, toutes les courbes donnant la variation de R′ en fonction de l'épaisseur passent par le même point, à la précision des mesures près. Les valeurs de R′, pour cette épaisseur sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

λ (mμ)	546	492	436	405	365	334	314	297	289	280	270	254
R′ %	3,1	3,1	3,05	3,05	3,04	3,05	3,07	3,05	3,1	3,15	3,14	3,13

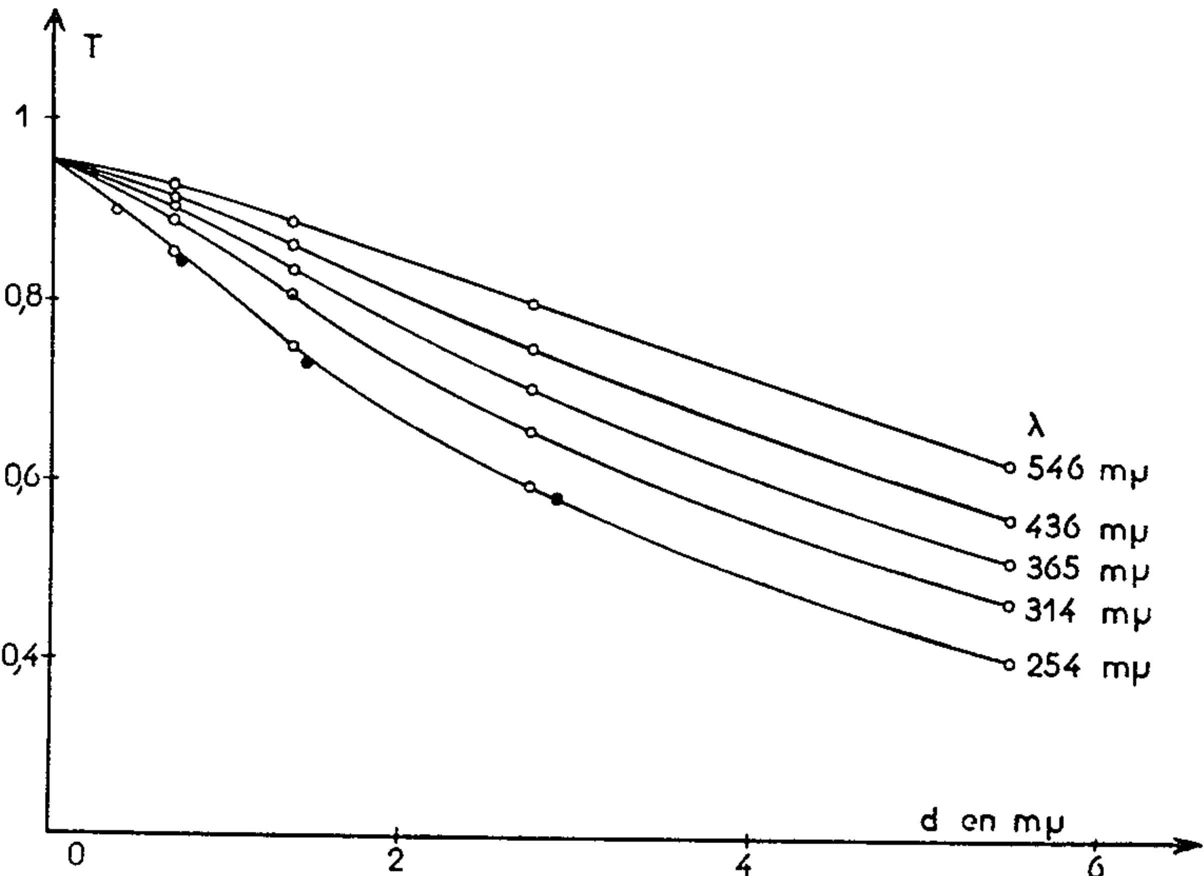


Fig. 1. — Variations du facteur de transmission T avec l'épaisseur massique.

Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de couches minces de fer [7].

3° L'allure des courbes obtenues permettait de prévoir que, pour une épaisseur voisine de 0,2 mμ, le facteur de réflexion R′ serait indépendant de la longueur d'onde et aurait une valeur voisine de 4,45 %. Afin de vérifier ce phénomène, nous avons réalisé une deuxième série de couches ayant des épaisseurs massiques comprises entre 0,18 et 2,9 mμ. Le tableau II donne les valeurs de R′, en fonction de la longueur d'onde, pour les couches n° 1 (épaisseur massique : 0,18 mμ) et n° 5 (épaisseur massique : 2,9 mμ). Les valeurs des coefficients T, R et R′, pour les trois couches les plus épaisses et pour une longueur d'onde de 254 mμ, ont été respectivement portées sur les figures 1, 2 et 3.

TABLEAU II.

λ (mμ)	546	492	436	405	365	334	314	297	289	270	254
R′ %, couche 1	4,48	4,44	4,55	4,49	4,51	4,44	4,43	4,46	4,45	4,46	4,37
R′ %, couche 5	3,05	3,03	3,05	3,06	2,96	3,0	2,93	2,94	3,0	3,0	2,90

Les résultats obtenus avec ces deux séries de couches sont donc extrêmement concordants, compte tenu du fait qu'il serait illusoire, par suite de la masse volumique relativement faible du molybdène, d'espérer déter-

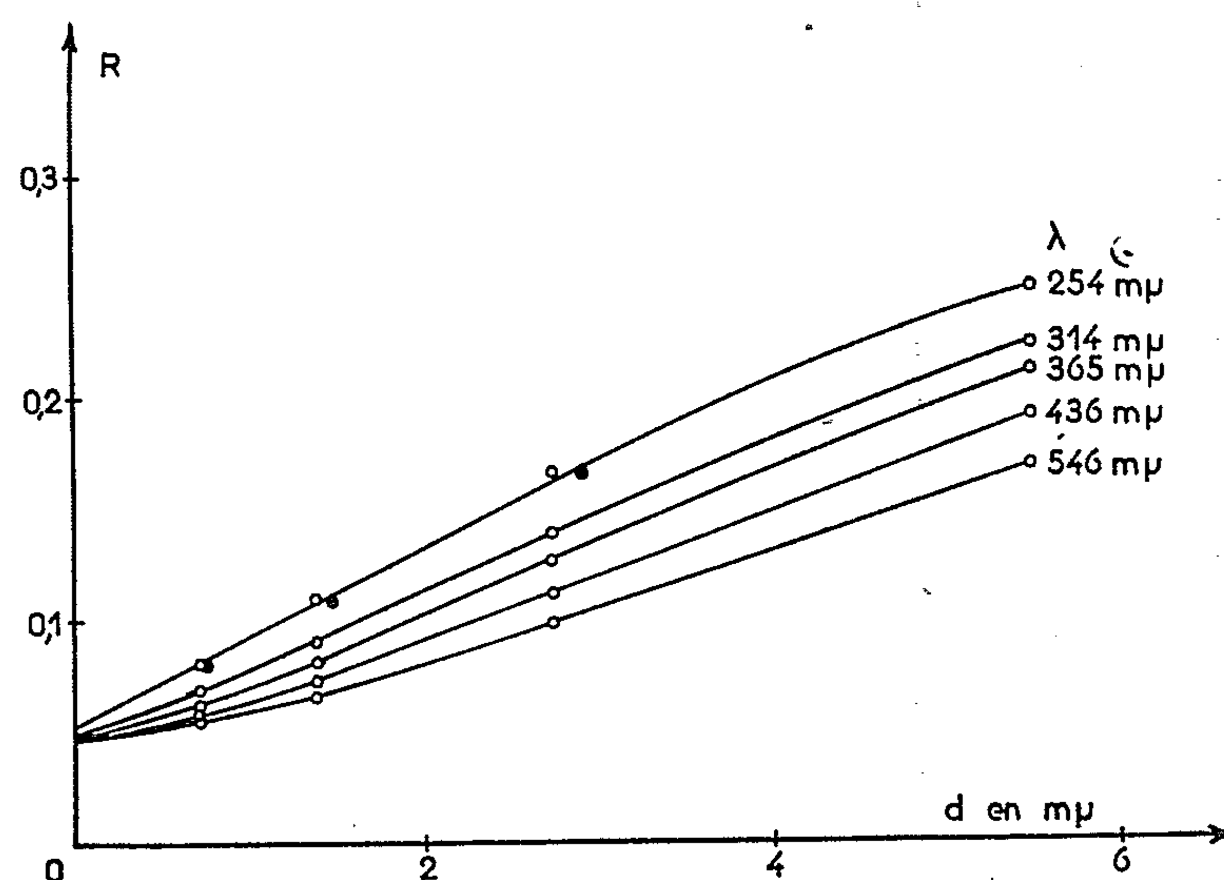


Fig. 2. — Variations du facteur de réflexion R côté vide avec l'épaisseur massique.

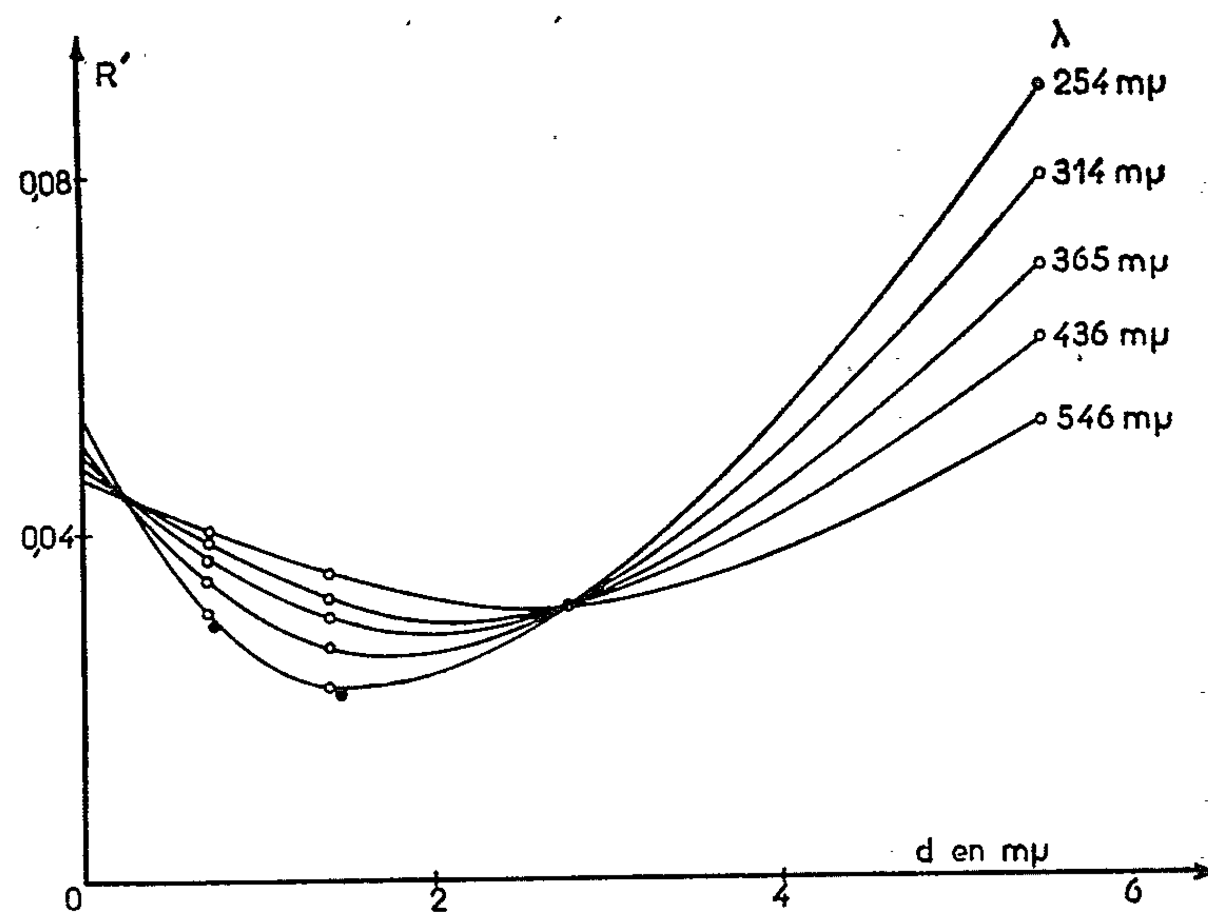


Fig. 3. — Variations du facteur de réflexion R' côté support avec l'épaisseur massique.

miner les épaisseurs massiques avec une précision supérieure à 4 %, même après pesée sous vide. Il est d'ailleurs très difficile de réaliser deux projections dans des conditions rigoureusement identiques, la vitesse de projection pouvant varier légèrement et entraîner des modifications des propriétés optiques.

Nous avons également contrôlé la précision de nos mesures à l'aide d'une méthode préconisée par E. David ([8]) et qui consiste à tracer trois circonférences ayant pour rayon $\sqrt{4n/T}$, $2\sqrt{R}/(1-R)$ et $2n\sqrt{R'}/(1-R')$, centrées respectivement aux points d'abscisse $-(n+1)$, $2/(1-R)-(n+1)$ et $2n/(1-R')-(n+1)$, n désignant l'indice du support. La précision des mesures dépend de la précision avec laquelle les circonférences se coupent en un même point. Nous avons effectué cette construction géométrique pour plusieurs radiations, et pour chaque zone. Nous avons constaté chaque fois que les trois circonférences se coupaient en un même point.

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) J. B. Laval, *Étude des propriétés optiques du molybdène en lames minces* (*Ann. Fac. Sc. Marseille*, 1929).
([2]) R. D. Summers, *J. Opt. Soc. Amer.*, 24, 1934, p. 261.
([3]) G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064-1069.
([4]) C. Mouttet et P. Gravier, *Revue d'Optique* (sous presse).
([5]) P. Rouard, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 869.
([6]) P. Rouard et P. Cotton, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1706.
([7]) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2659.
([8]) E. David, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.

(*Laboratoire de Physique moléculaire et atomique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résistivités électriques des alliages liquides sélénium-tellure.* Note (*) de M. **Jean-Claude Perron**, présentée par M. Jean Wyart.

Les résistivités électriques des mélanges liquides sélénium-tellure de composition $Te_{1-x}Se_x$ avec $0 \leq x \leq 0,7$ ont été étudiées entre la température ambiante et 750°C environ. Les résultats obtenus suggèrent un modèle de liquide où les chaînes mixtes Se-Te se dissocient progressivement lorsque la température s'élève.

1. *Généralités.* — Le sélénium et le tellure sont miscibles en toutes proportions dans l'état liquide. Les points de fusion sont respectivement 220 et 452°C, les mesures de résistivité exigent donc un ensemble conservant des caractéristiques satisfaisantes à relativement haute température (800°C dans ce travail).

Le principe de la mesure est classique : deux électrodes permettent d'alimenter en courant stabilisé l'échantillon liquide, deux autres servent de prises de potentiel. Des essais de corrosion avec de nombreux métaux, nobles et réfractaires en particulier, nous ont montré qu'au-dessus de 600°C environ il était pratiquement impossible d'utiliser des électrodes métalliques. Seul le graphite a un comportement satisfaisant en présence de sélénium et de tellure en phase liquide ou vapeur. Le liquide à étudier et les électrodes de graphite sont logés dans un creuset en alumine frittée, des rodages coniques permettent d'assurer une étanchéité satisfaisante.

Les résultats reportés ici ont été obtenus en courant continu, les effets thermoélectriques imposent alors des mesures pour les deux sens du courant.

2. *Résultats.* — Les résultats sont résumés par les figures :

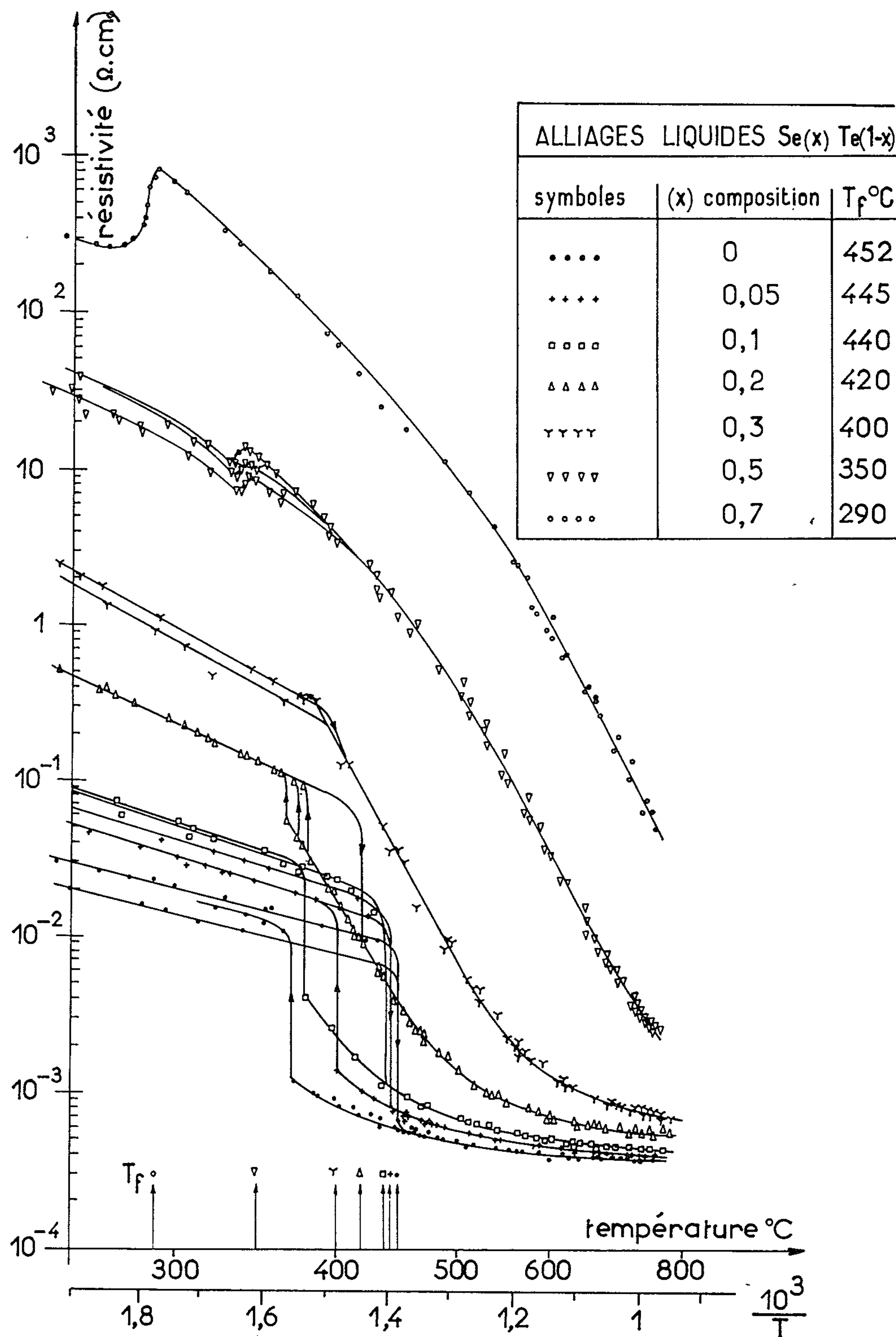
Fig. 1. : logarithme de la résistivité en fonction de la température en échelle $10^3/T$;

Fig. 2. : isothermes résistivité en fonction du pourcentage atomique de sélénium.

Toutes les compositions ont été mesurées au minimum deux fois (deux cycles 20-750°C environ) et avec différents courants (6 à 90 mA environ). La précision des mesures dans l'état liquide est d'environ 8 à 10 % jusqu'à des résistivités de l'ordre de 1 Ω-cm, au-dessus on peut estimer l'erreur à 15 %. Les températures sont connues à 5° près environ.

Des mesures dans l'état solide, avec les hypothèses classiques, on peut déduire un ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite des différents alliages $Te_{1-x}Se_x$ (à 0°K) :

x	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$E_{g(eV)}$	0,32	0,42	0,45	0,68	0,75	0,88



résistivité (Ω.cm)
ALLIAGES LIQUIDES Se(x) Te(1-x)
symboles | (x) composition | Tf°C
0 | 452
0,05 | 445
0,1 | 440
0,2 | 420
0,3 | 400
0,5 | 350
0,7 | 290
10³
10²
10
1
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
Tf
température °C
300
400
500
600
800
1,8
1,6
1,4
1,2
1
10³/T

Fig. 1.

Les figures 1 et 2 permettent de remarquer que dans l'état liquide :

— pour x croissant, le palier de saturation de la résistivité est repoussé vers les hautes températures et n'est pas observé pour $x = 0{,}7$;

— les régions correspondant au liquide surfondu sont pratiquement les prolongements des courbes représentant le liquide normal, leur extension

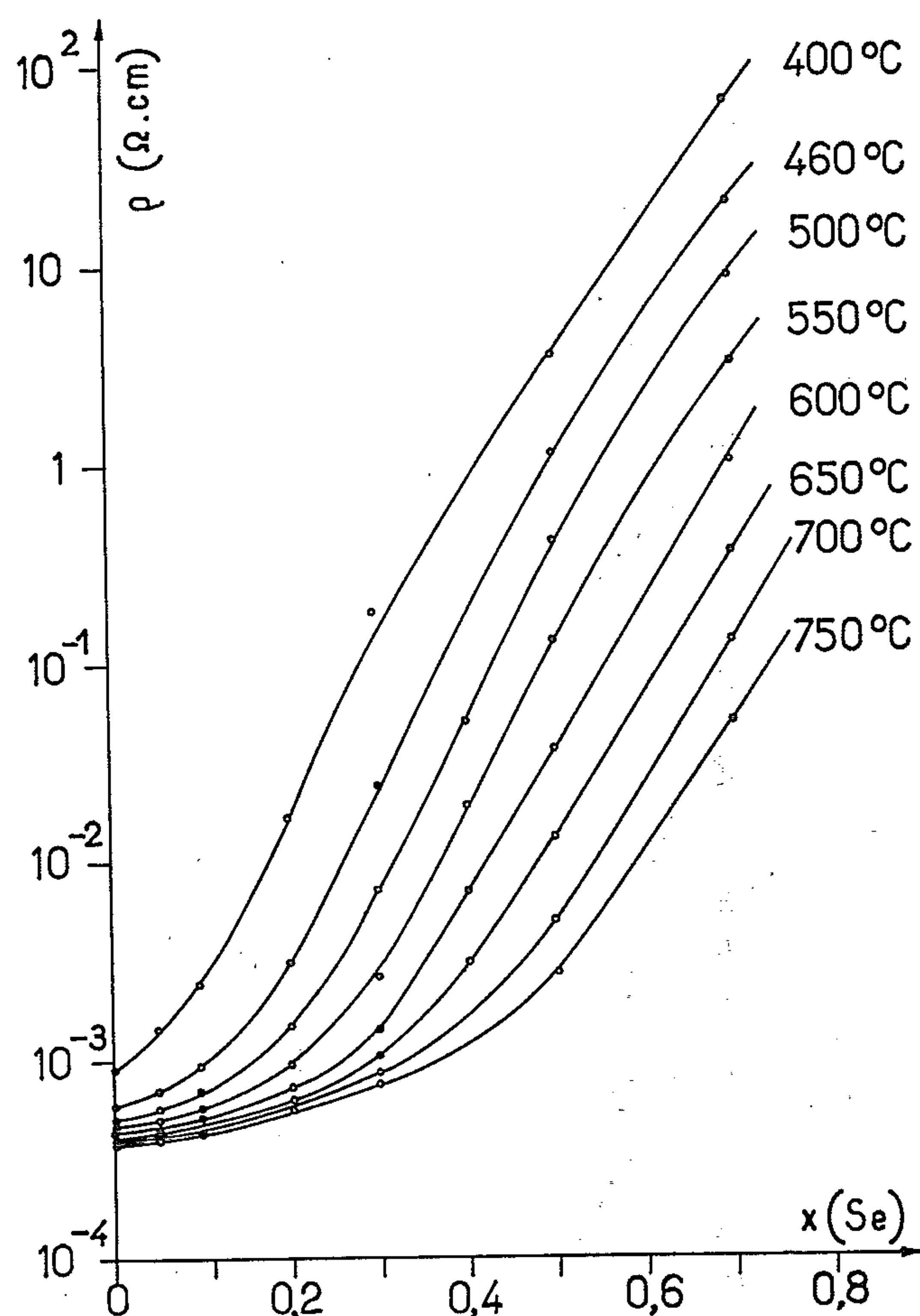


Fig. 2.

dépend des conditions expérimentales mais diminue lorsque le pourcentage de sélénium augmente;

— la résistivité des alliages croît avec x. Le saut à la fusion ρ_{sol}/ρ_{liq} assez grand pour le tellure diminue si x croît, devient pratiquement égal à 1 pour $x = 0{,}3$, puis est inférieur à 1 pour $x = 0{,}5$ et 0,7. Ceci est compatible avec le comportement connu du sélénium liquide ([1]);

— pour x croissant une partie importante de la caractéristique est approximativement linéaire. Pour les pourcentages $x = 0{,}5$ et 0,7 une cassure apparaît vers 500°C;

— sur la figure 2, lorsque la température croît et pour des concentrations en sélénium assez importante, les courbes sont approximativement des droites.

3. *Conclusion.* — Les résultats obtenus sont en bon accord, tout au moins pour les faibles pourcentages de sélénium, avec ceux obtenus par Blum et Regel (²).

Les remarques faites ci-dessus suggèrent un modèle de liquide analogue à celui proposé par Johnson pour le tellure liquide (³). Les chaînes caractéristiques des alliages Se-Te solides sont conservées après la fusion, progressivement elles se dissocient lorsque la température augmente. La résistivité électrique comporte alors deux parties : une partie de type métallique, l'autre étant « semi-conductrice ». La présence probable dans le liquide d'électrons, de trous et d'ions fait qu'il est difficile de préciser quantitativement ce modèle et exige des mesures complémentaires sur ces alliages.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(¹) BORELIUS, *Ark. Mat. Astr. Fysik*, 30 A, 1944, p. 14 I.

(²) BLUM et REGEL, *J. Tech. Phys.*, Moscou, 23, 1953, p. 964.

(³) JOHNSON, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1567.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Déclenchement interne d'un laser à rubis par un atténuateur non linéaire.* Note (*) de MM. **Georges Bret** et **François Gires**, présentée par M. Maurice Ponte.

Les verres dont l'atténuation optique décroît avec l'intensité de la lumière incidente apportent une solution simple au problème du déclenchement des lasers.

Un appareil de ce type a été réalisé et donne des résultats comparables à ceux qu'on peut obtenir en utilisant des interrupteurs optiques classiques.

Considérons un laser à rubis formé d'un barreau de rubis pompé par une lampe à éclair et de deux miroirs M_1 et M_2 de coefficient de réflexion R_1 et R_2 respectivement.

Au cours du pompage par la lampe à éclair, le rubis devient amplificateur de lumière à la longueur d'onde $\lambda = 6\,943$ Å. Le gain en un passage G croît, passe par un maximum G_m, puis décroît.

La condition d'oscillation est

$$G_m^2 R_1 R_2 \geqq 1. \tag{1}$$

Si l'ensemble rubis lampe à éclair s'y prête (rubis long et concentré, éclair puissant et bref), on peut avoir

$$G_m^2 R_1 R_2 \gg 1. \tag{2}$$

Il est alors possible d'empêcher le laser de fonctionner au moyen d'un interrupteur optique approprié jusqu'à ce que le gain G_m soit obtenu [(1) à (4)]. En ouvrant cet interrupteur à l'instant où G est maximal, ce qui correspond à une inversion de population importante, on peut obtenir une impulsion lumineuse très brève et très puissante.

Nous avons montré récemment (5) que certains verres présentent à la longueur d'onde $\lambda = 6\,943$ Å une absorption qui décroît rapidement lorsque l'intensité de la lumière qui les traverse croît. Nous avons constaté que ce phénomène a un temps de réponse très bref (10^{-9} s ou moins) et est réversible. Nous avons pensé utiliser ces verres comme interrupteur optique dans un laser déclenché à rubis.

Considérons en effet un laser dans lequel la condition (2) est réalisée au cours du pompage, et plaçons dans la cavité un verre dont le coefficient de transmission T_0 pour les faibles intensités à $\lambda = 6\,943$ Å est tel que

$$G_m^2 T_0^2 R_1 R_2 \geqq 1. \tag{3}$$

Une oscillation lumineuse prend naissance dans la cavité au moment où l'inversion de population est près d'être maximale.

A ce moment :

$$G^2 T_0^2 R_1 R_2 = 1. \tag{4}$$

L'intensité de la lumière qui traverse le verre croît, le rendant plus transparent.

Un phénomène de réaction se produit alors. Au bout d'un temps très court le verre est devenu beaucoup plus transparent permettant à l'ensemble de se comporter comme un laser déclenché classique.

Nous avons étudié le comportement d'un appareil de ce type. La figure 1 représente notre montage.

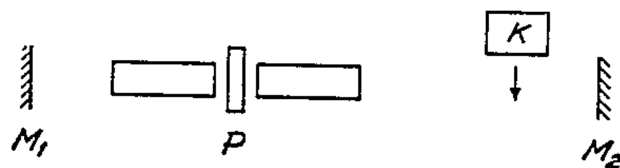


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Une cavité optique comprend les deux miroirs M_1 et M_2. Le milieu amplificateur est formé de deux rubis, ce qui permet d'obtenir des gains G_m importants. On peut introduire entre les deux rubis une plaque de verre P de coefficient de transmission T_0. On peut également utiliser une cellule de Kerr K comme interrupteur optique pour des études comparatives.

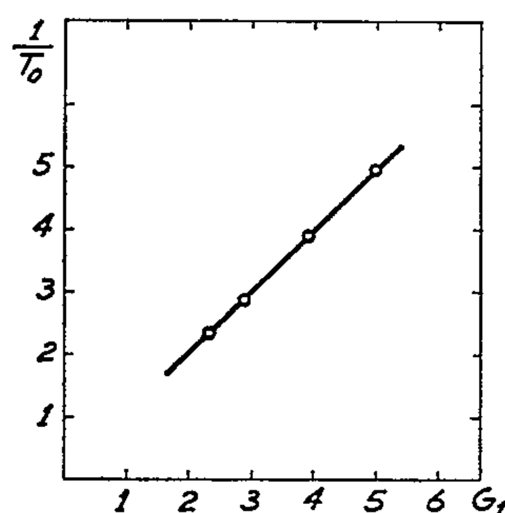


Fig. 2. — Inverse du coefficient de transmission à bas niveau de la plaque de verre P en fonction du gain en un passage au seuil de déclenchement.

Nous avons mesuré le gain G_1 dans les rubis au seuil de fonctionnement lorsque des verres de coefficients de transmissions T_0 différents sont introduits dans la cavité. Nous avons porté sur la figure 2 les résultats de nos expériences. Nous constatons que la relation (4) est bien vérifiée.

Pour un niveau de pompage correspondant à un gain légèrement inférieur au gain prévu par (4), le laser ne fonctionne pas. Pour des niveaux de pompage plus élevés, le laser donne une impulsion dont l'amplitude est indépendante de l'énergie de la lampe à éclair.

Nous avons mesuré l'énergie E_1 par cm^2 contenue dans la cavité au cours du fonctionnement et nous l'avons comparée à l'énergie E_0 par cm^2 correspondant à une inversion de population donnée par

(5) $$G_1 = e^{l\sigma(N^+ - N^-)}, \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{1}{2} l (N^+ - N^-) h\nu,$$

où

N^+ et N^- sont respectivement les populations des niveaux excité et fondamental; σ la section efficace d'émission stimulée; l la longueur du rubis.

La figure 3 donne pour chaque valeur du gain ces deux énergies. Nous constatons que le rapport E_1/E_0 croît lorsque G_1 croît.

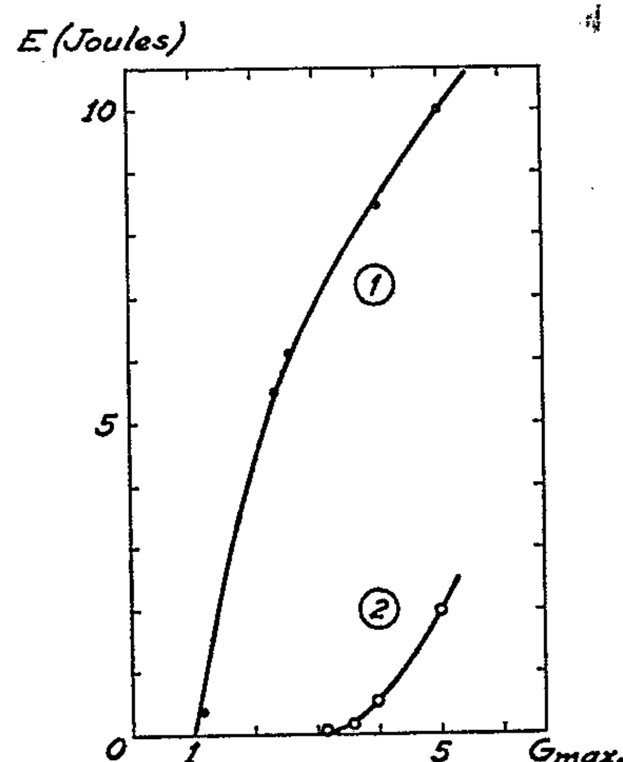


Fig. 3.

(1) Énergie stockée dans le rubis en fonction du gain en un passage.

(2) Énergie lumineuse dans la cavité en fonction du gain en un passage.

On peut expliquer cette meilleure utilisation de l'énergie stockée aux hauts niveaux d'énergie par le fait que l'absorption des verres à haut niveau diminue.

La figure 4 donne la forme des impulsions lumineuses obtenues pour deux valeurs du gain G_m en un parcours.

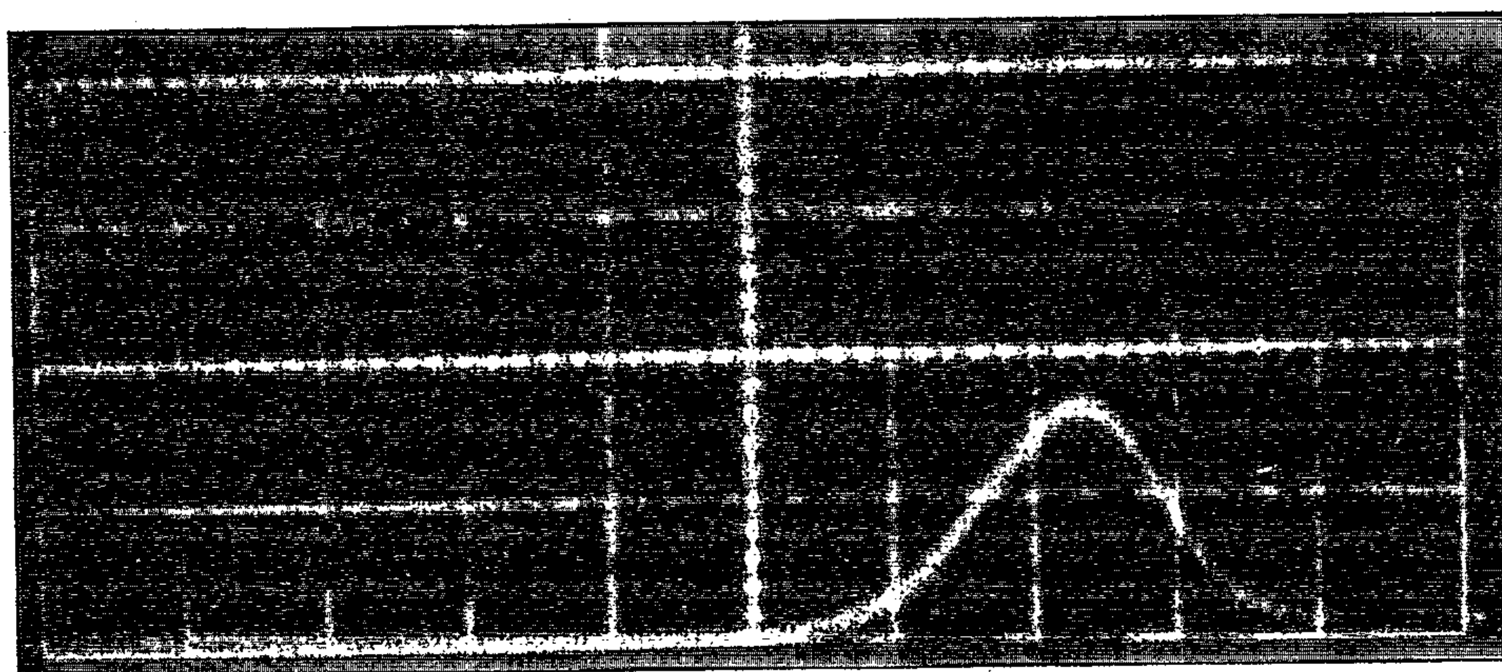


Fig. 4 *a*.

Impulsion lumineuse pour $G_m = 2$. le balayage est fait à 40.10^{-9} s/cm.

Nous avons cherché à obtenir des impulsions très puissantes à l'extérieur de la cavité. Pour cela l'un des miroirs a été rendu peu réfléchissant :

$$R = 30\ \%$$

et à niveau de pompage donné nous avons obtenu les résultats suivants :

Interrupteur à verre :

— Énergie contenue dans l'impulsion : 1 J; durée de l'impulsion : 30.10^{-9} s.

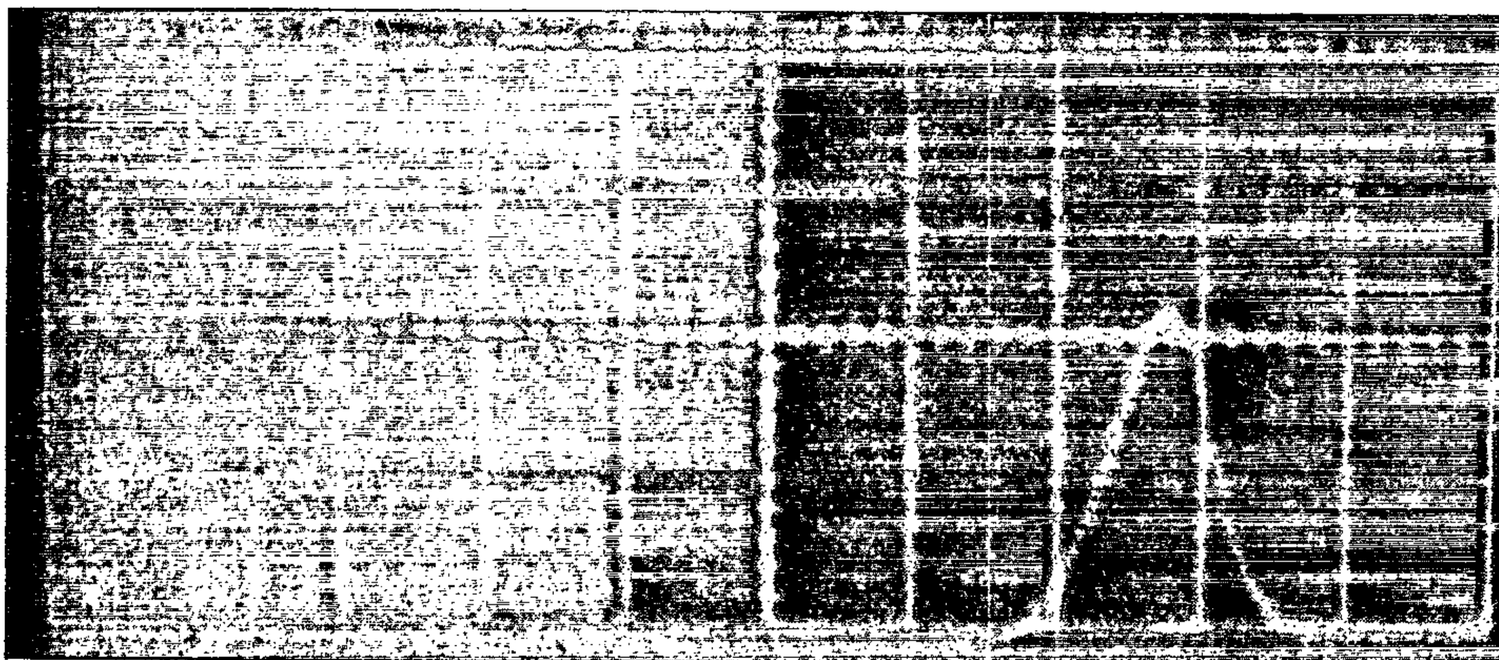


Fig. 4 *b*.
Impulsion lumineuse pour $G_m = 4$, le balayage est fait à 40.10^{-9} s/cm.

Interrupteur à cellule de Kerr :

— Énergie contenue dans l'impulsion : 0,7 J; durée de l'impulsion : 30.10^{-9} s.

On peut également utiliser ces verres comme isolateurs entre les divers éléments d'un système amplificateur de lumière.

Les verres utilisés dans ces premières expériences sont de qualité optique médiocre; des brûlures apparaissent à haut niveau de puissance.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) GIRES et MAYER, *Proc. Nato Sympo.*, La Haye, 1962.

(2) HELLWARTH, MC CLUNG et SMITH, *Proc. Nato Symp.*, La Haye, 1962.

(3) HELLWARTH, *Advance in Quantum Electronics*, Columbia University Press, New York, 1961, p. 334.

(4) GIRES et MAYER, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 145.

(5) BRET et GIRES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3469.

(*Laboratoires de la C. S. F., Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.*)

COUCHES MINCES. — *Thermomètres à résistances de platine en couches minces.* Note (*) de MM. **Claude Vautier** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude des propriétés des couches minces en fonction de la température pose le problème de la mesure de la température de la surface, sans créer de perturbation thermique. Or, l'utilisation d'un thermocouple, même associé à un pont de mesure très sensible, entraîne des erreurs notables; car, même pour des mesures courantes, le volume, le mode de fixation et le mode de construction du thermocouple [1] peuvent entraîner des erreurs de plusieurs degrés. Le phénomène est encore plus délicat à analyser du point de vue thermique et à réaliser mécaniquement s'il s'agit de couches minces chauffées sous vide. Pour mesurer leur température, nous avons donc pensé utiliser le phénomène présenté par la variation, préalablement étudiée, de la résistance électrique des couches minces de platine déposées à proximité de la couche à étudier.

Étude préliminaire des propriétés des couches minces de platine. — Les couches ont été obtenues par évaporation d'un fil de platine enroulé sur deux filaments de tungstène, dans un vide de 5.10^{-7} mm de mercure.

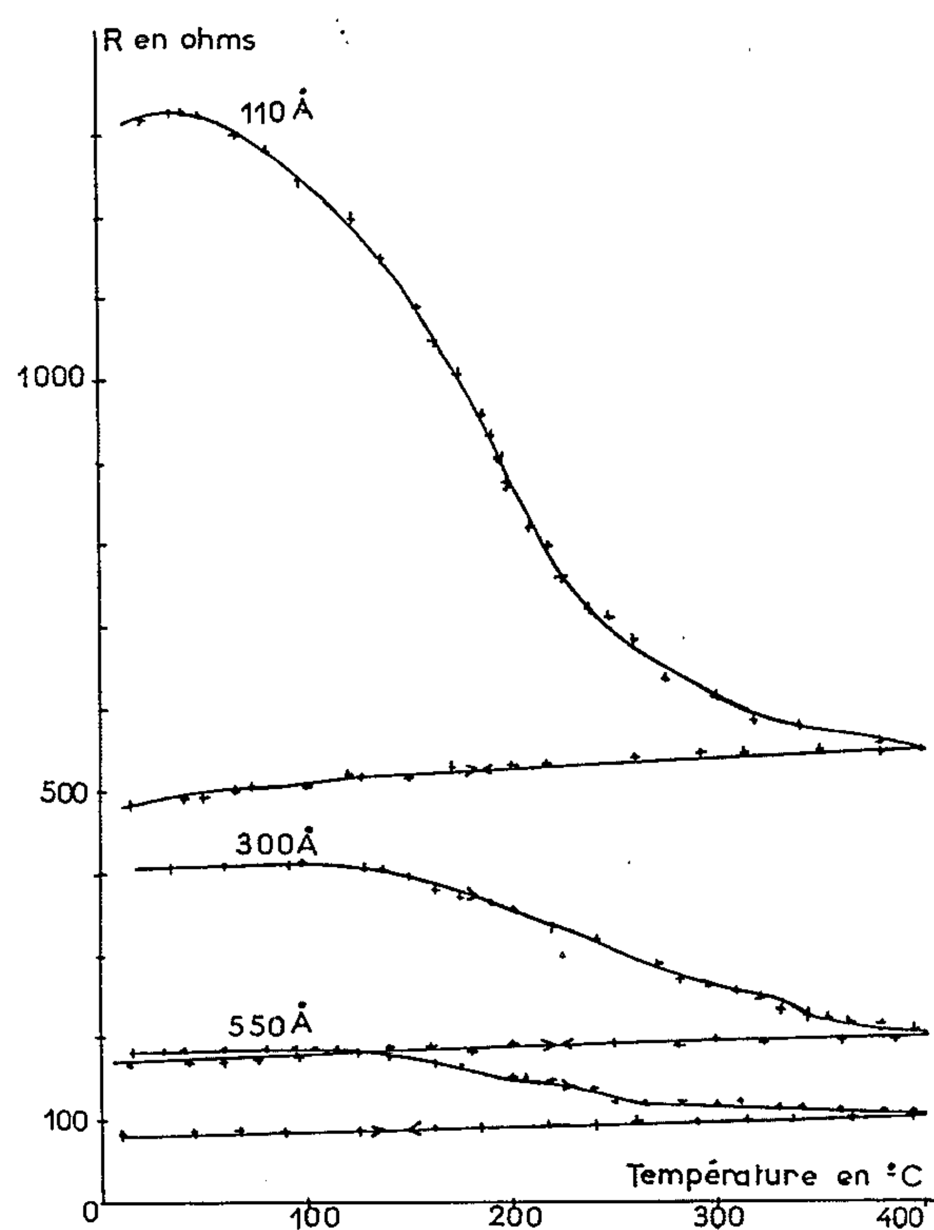


Fig. 1.

1° *Évolution thermique.* — L'évolution thermique de la résistance des couches entre la température ambiante et 400°C, effectuée très lentement, a l'allure indiquée sur les figures 1 et 2. Elle présente tout d'abord un maximum qui correspond à la température atteinte par le support au cours de l'évaporation. Ceci avait déjà été noté par A. Féry [2] pour les couches de platine obtenues par pulvérisation cathodique. Puis la résistance décroît ensuite jusqu'à 400°C où son évolution se termine. Le refroidissement des

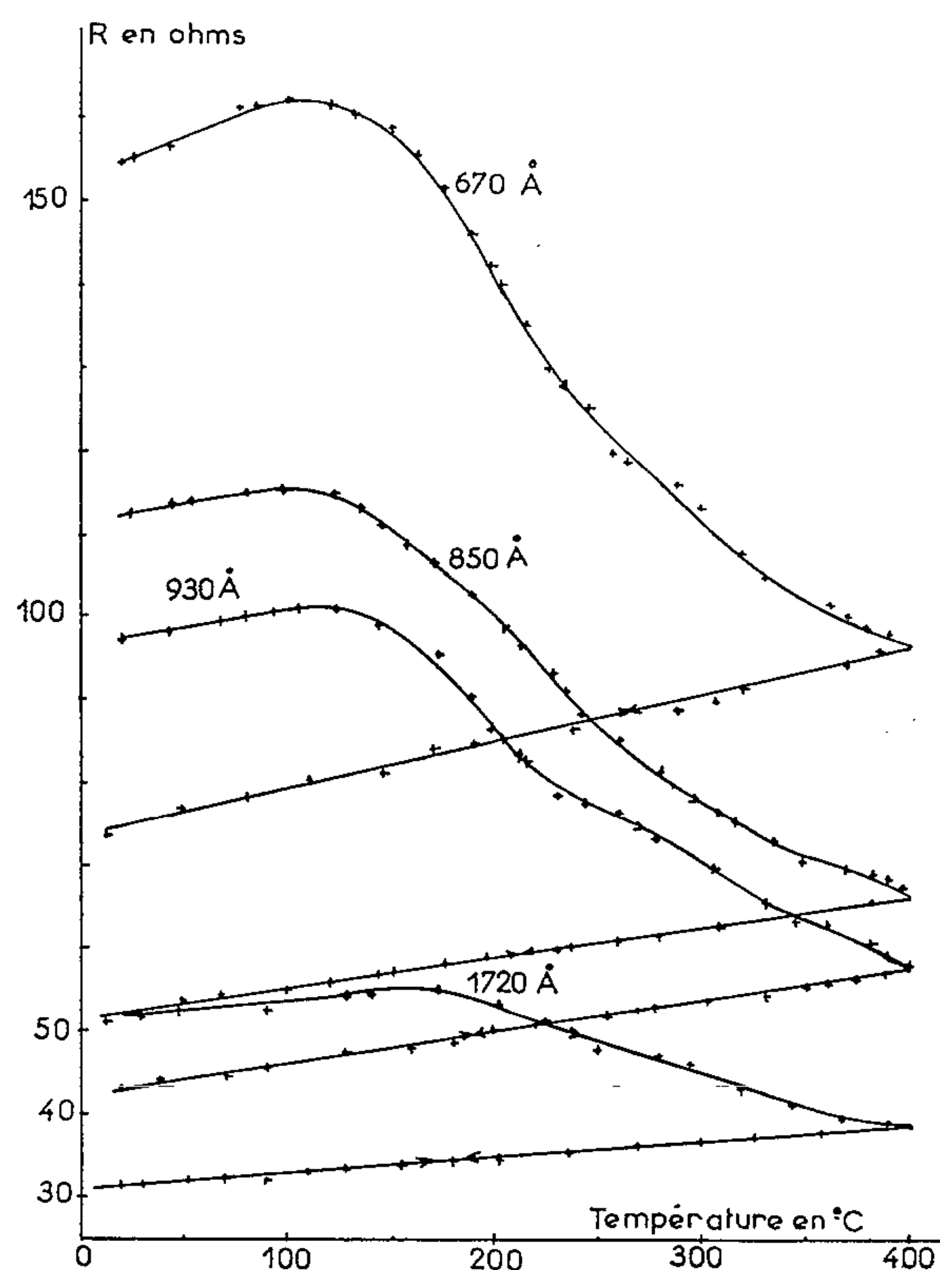


Fig. 2.

couches jusqu'à la température ambiante conduit alors à une variation de la résistance, linéaire et réversible, en fonction de la température, entre 20 et 400°C.

L'étude des figures de diffraction des couches avant et après recuit, montre qu'on est en présence de couches polycristallines, sans orientation privilégiée. On rencontre, en effet, tous les paramètres de réseau du platine usuel avec des rapports de densité I/I_1 identiques. Cependant, les clichés concernant les couches recuites montrent que les anneaux sont plus intenses (1, 2 fois) ce qui indiquerait une amélioration de la cristallisation par le recuit.

2° *Résistivité et coefficient de température.* — Nous avons porté sur la figure 3 la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur, avant et

après recuit (courbes en traits pleins). La résistivité est, après recuit, constante et égale à environ 6 fois celle du platine massif, pour des épaisseurs supérieures à 500 Å.

Nous avons également porté sur cette figure (courbe en traits interrompus) la variation, en fonction de l'épaisseur, du coefficient de température de la résistance électrique $\alpha_t = (1/R)(dR/dt)$ du dépôt recuit. Il est pratiquement constant au-dessus de 600 Å, environ 4 fois moins grand que celui du métal massif. Il vaut $7.10^{-4}\,°C^{-1}$.

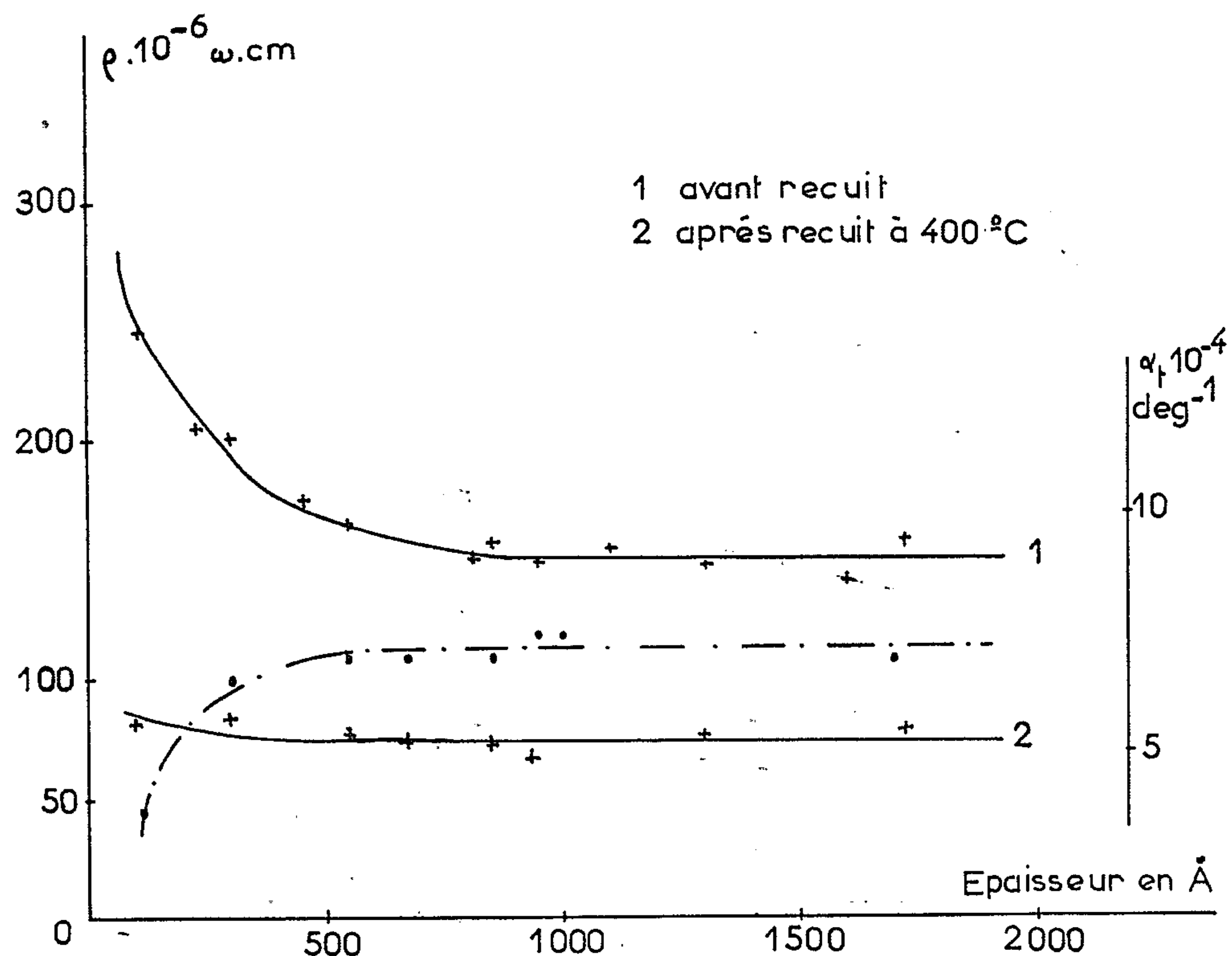


Fig. 3.

Réalisation et étalonnage des thermomètres en couches minces. — L'étude des propriétés énumérées ci-dessus, ainsi que des considérations pratiques, nous ont conduit à adopter des dépôts de résistance carrée comprise entre 7 et 9 Ω qui sont ensuite étalonnés dans un four électrique sous vide. Ce four (*fig.* 4) comprend, de la périphérie vers le centre : un tube de cuivre, une couche de ciment réfractaire dans laquelle est noyé l'enroulement de fil de molybdène, un tube d'alumine frittée, un bloc de cuivre dans lequel est fixé le dépôt à étalonner. Cet ensemble permet d'avoir une grande homogénéité de température. Le four est régulé et sa montée en température est de l'ordre de 20°C/h; une sonde étalon à résistance de platine, placée dans une branche d'un pont de Wheatstone, permet de mesurer la température de l'ensemble d'une manière précise.

Les thermomètres ainsi réalisés peuvent servir à mesurer des températures de surface dans un domaine variant de 0 à 500°C. Ils ont l'avantage d'être très petits et d'avoir une inertie thermique comparable à celle de la couche mince étudiée. En prenant les précautions habituelles (résistance des fils de connexion faible, extrémités des fils de connexion ramenés au même point, etc.) la précision sur la mesure est meilleure que le degré.

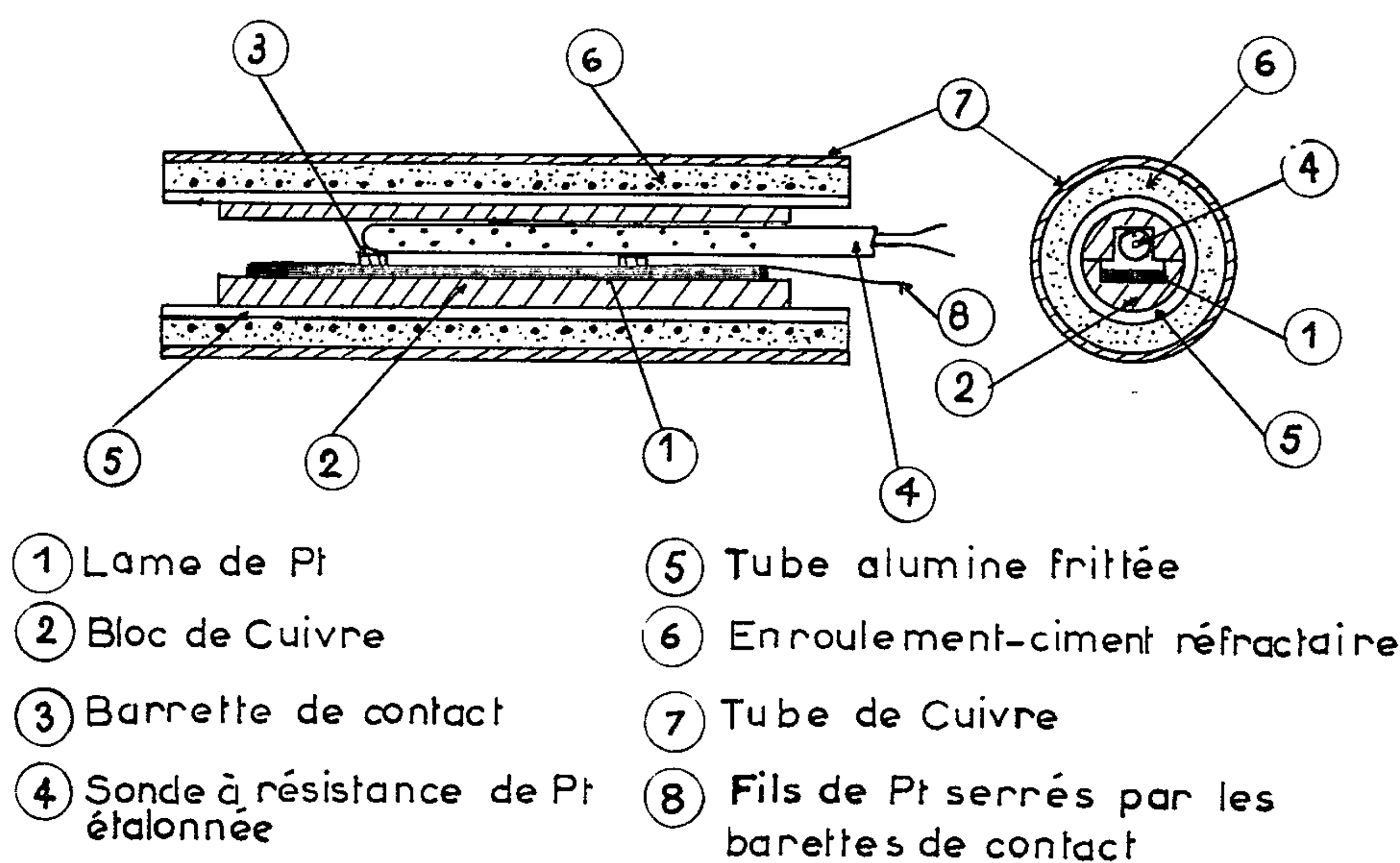


Fig. 4.

Enfin, dans les conditions pratiques habituelles, les dépôts de platine sont inaltérables. Il en résulte qu'un tel procédé de mesure est supérieur à celui qu'on pourrait obtenir à partir d'un couple thermoélectrique réalisé en couches minces dont la force électromotrice n'est pas très constante dans le temps.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) H. Bouissou et H. Cordier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1296.

(2) A. Fery, *Étude des propriétés des couches minces de platine obtenues par pulvérisation cathodique* (*Thèse*, Paris, 1932).

(*Laboratoire de Physique des Couches minces de la Faculté des Sciences de Rouen.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE APPLIQUÉE. — *L'utilisation d'un radioélément pour l'étude de la cinétique chimique des lampes à incandescence contenant de la vapeur d'iode.* Note (*) de MM. **Pierre Bayle**, **Daniel Blanc**, **Jean Le Strat**, **Yves Renaud**, **Louis Scoarnec** et **Philippe Waguet**, présentée par M. Jean Lecomte.

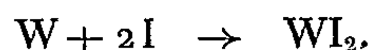
Dans le but d'étudier le fonctionnement des lampes à incandescence contenant de la vapeur d'iode, on a construit une ampoule à trois filaments de tungstène parallèles, dont l'un, activé dans un réacteur nucléaire, renferme le tungstène 185. Après vieillissement de la lampe, on détermine les points où le métal s'est déposé, ainsi que l'importance relative des dépôts.

Dès les premières réalisations de lampes à incandescence à filament de tungstène, au début du siècle, on s'est efforcé de réduire la vaporisation du métal; cette vaporisation diminue le diamètre du filament, de sorte que le flux lumineux et l'efficacité lumineuse de la lampe se dégradent progressivement. La durée de vie est réduite aussi, le filament finissant par se rompre.

En remplissant l'ampoule, sous une assez grande pression, avec un gaz inerte de poids moléculaire élevé, on diminue la vaporisation, mais on ne la supprime pas.

Langmuir avait eu l'idée de ramener sur le filament le métal déposé sur l'ampoule en introduisant dans celle-ci une faible quantité d'un halogène. On s'est rendu compte que seul l'iode peut conduire à des résultats pratiques; depuis 1959, la lampe à vapeur d'iode en ampoule de silice se développe et atteint aujourd'hui le stade de la fabrication de série (1).

Dans son principe, tout au moins, le fonctionnement est simple : en raison de la température élevée du filament, la vapeur d'iode est dissociée et se combine au tungstène déposé sur l'ampoule, selon la réaction



$$W + 2I \rightarrow WI_2.$$

A condition que la température de l'ampoule soit suffisamment élevée sans toutefois dépasser une certaine valeur, l'iodure de tungstène formé passe à l'état de vapeur et diffuse dans le gaz; au voisinage du filament, là où la température est supérieure à 1600°C, il se dissocie selon la réaction



$$WI_2 \rightarrow W + 2I.$$

Le tungstène retourne ainsi sur le filament; l'iode revenant à l'état atomique, un cycle s'établit.

L'étude de telles lampes a montré que l'ampoule reste bien transparente, mais que la durée de vie n'est pas très supérieure à celle des lampes habituelles. En effet, le tungstène venant de la paroi ne se dépose pas au

point du filament d'où il est parti [2]; les points froids s'enrichissent de façon préférentielle. Enfin, la présence d'eau ou d'oxygène dans l'ampoule modifie de façon complexe les phénomènes, et il est encore très difficile de proposer une explication satisfaisante du processus de fonctionnement.

Pour expliciter la migration du métal, nous avons employé des filaments de tungstène activés dans un réacteur. L'activation produit ^{187}W, émetteur γ, de période égale à 24 h et ^{185}W, émetteur β pur ($E_{max} = 0{,}4$ MeV) de période égale à 74 jours. Au bout de 10 jours environ, seul subsiste ^{185}W, qui est utilisé comme radiotraceur pour déterminer la migration du métal.

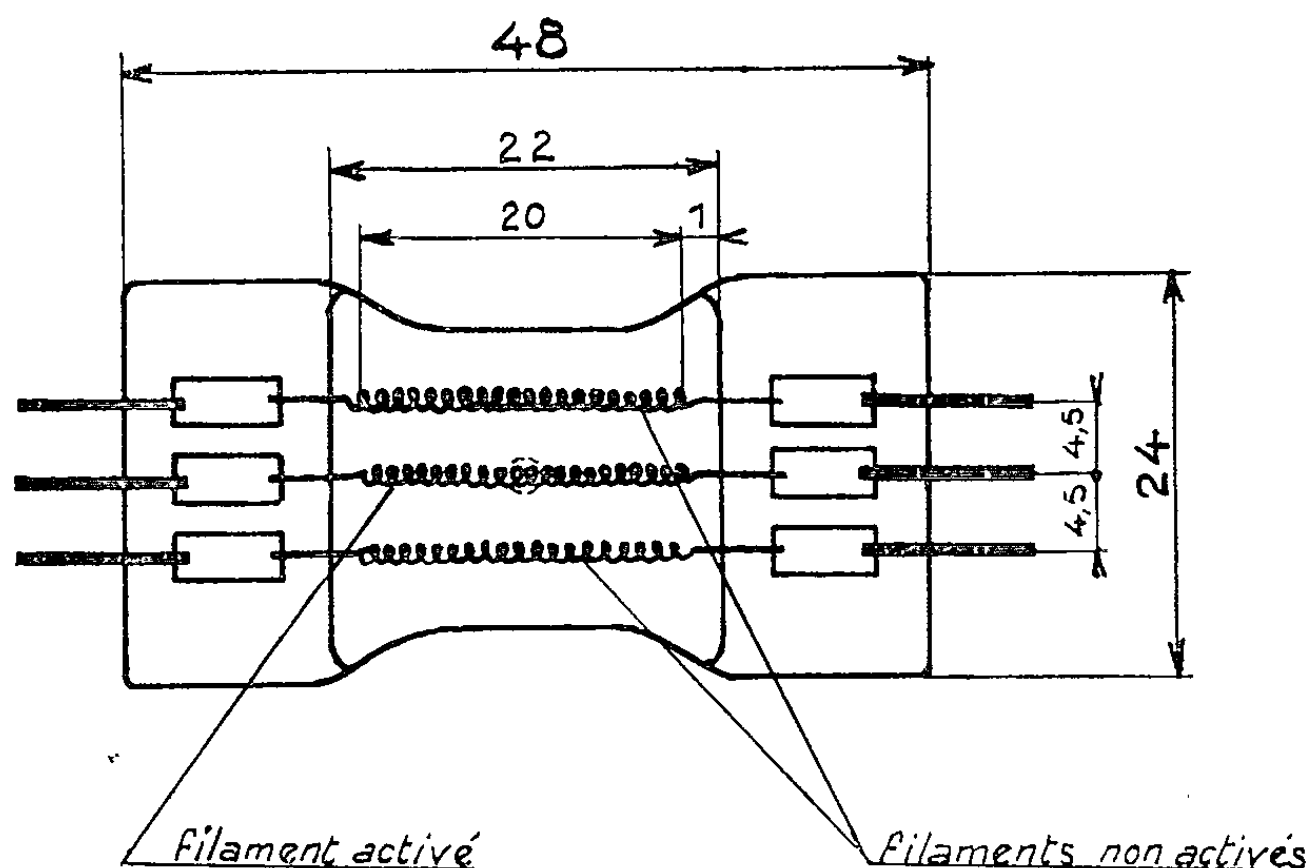


Fig. 1. — Schéma de la lampe.

Nous avons construit des lampes à trois filaments (*fig.* 1) qui ont été remplies de xénon sous une pression de 0,6 atm. (à froid) et d'une faible quantité d'iode; ces filaments sont spiralés avec une longueur de 20 mm; sous une tension de 24 V, la puissance absorbée par chaque filament est de 100 W environ. Les deux filaments latéraux sont inertes, mais le filament central est activé (700 μCi de ^{185}W au défournement depuis le réacteur). La température des filaments est mesurée, spire par spire, à l'aide d'un pyromètre optique.

Après un certain temps de fonctionnement, pendant lequel les trois filaments sont allumés, l'ampoule est coupée pour mesurer point par point l'activité du tungstène déposé sur les deux filaments inertes et sur la paroi interne de cette ampoule. Des détecteurs spéciaux ont été construits pour de telles mesures : nous pouvons sonder une longueur individuelle du filament de 0,5 mm environ. La figure 2 donne l'activité mesurée sur l'un des filaments latéraux après un temps de fonctionnement de 220 h. Ces résultats préliminaires montrent que le dépôt de métal

s'effectue surtout sur les parties froides du filament; nous obtenons ainsi une corrélation entre la température du filament et l'importance du dépôt.

Nous poursuivons nos expériences pour mettre en évidence l'influence de la température des filaments et celle de la pression du gaz de remplissage. Nous comptons mesurer, de façon aussi précise que possible, l'importance de la radioactivité résiduelle de la paroi.

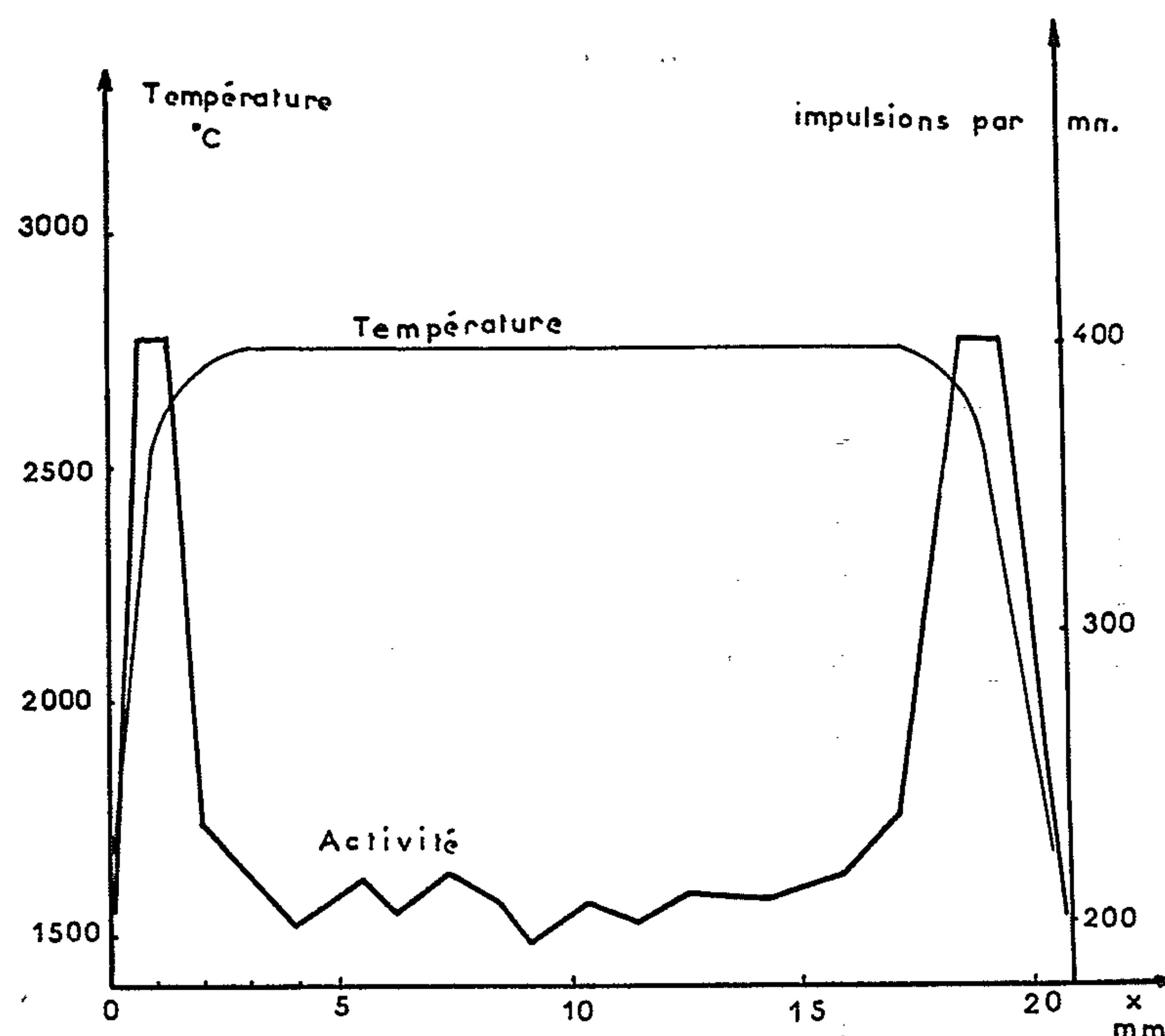


Fig. 2. — Répartition de la température et du dépôt de ^{185}W le long des filaments non activés.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(¹) E. G. Zubler et F. A. Mosby, *Illuminat. Eng.*, 54, 1959, p. 734.
(²) J. W. Van Tijen, *Rev. Techn. Philips*, 23, 1961, p. 234.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Toulouse et Laboratoire de Recherches de la Compagnie des Lampes.*)

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 6 avril 1964.)

Note présentée le 23 mars 1964, de MM. *Gaston Dupouy*, Membre de l'Académie, *Frantz Perrier*, *Pierre Verdier* et *Floréal Arnal*, Transmission d'électrons monocinétiques à travers des feuilles métalliques minces :

Page 3660, formule (5), *au lieu de*

$$\alpha = 3{,}33.10^{-2}$$
$$\beta = 2{,}44 \quad »$$
$$\gamma = 3{,}70 \quad »$$
$$\delta = 1{,}51 \quad »$$

lire

$$\alpha = 3{,}33.10^{-2}$$
$$\beta = 2{,}44$$
$$\gamma = 3{,}70$$
$$\delta = 1{,}51$$



CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison des cinétiques d'oxydation et de nitruration du magnésium aux températures supérieures à 500°C.* Note (*) de M. **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une précédente étude cinétique de la nitruration d'échantillons de magnésium nucléaire [1] ayant subi un traitement thermique sous vide a mis en évidence une brusque augmentation de la vitesse de réaction en fonction du temps, qui se traduit par une loi exponentielle obtenue par intégration de la relation $dm/dt = k_e m$, ou m représente la masse de gaz entrée en combinaison par centimètre carré de l'échantillon.

Cette allure particulière est également observée sur les courbes expérimentales obtenues par d'autres auteurs soit lors de l'oxydation du magnésium [2], soit au cours de l'oxydation et de la nitruration du lithium et des métaux alcalino-terreux [3]; il n'a pas toujours été possible de déterminer une expression mathématique simple représentant cette période des réactions, mais dans tous les cas on peut noter que les échantillons avaient été chauffés sous vide avant d'être mis au contact de l'atmosphère gazeuse.

Dans le cas du magnésium, un traitement thermique de 20 mn à 500°C sous une pression de 10^{-3}-10^{-4} mm a pour effet d'éliminer le film superficiel recouvrant le métal par un mécanisme assez mal connu où interviennent semble-t-il, des fissurations progressives de la pellicule préexistante qui permettent ainsi la sublimation du magnésium. La figure 1 représente l'aspect microphotographique d'un échantillon lamellaire après un recuit de 2 mn dans les conditions que nous venons d'indiquer, le film n'est plus que partiellement recouvrant.

Au bout de 10 mn (*fig.* 2), la surface se trouve profondément perturbée et sa planéité disparaît progressivement. Dans ces conditions, peut-on attribuer à l'état superficiel ainsi créé l'allure particulière des courbes cinétiques expérimentales que nous avons constatée ?

La comparaison des cinétiques d'oxydation et de nitruration d'échantillons présentant différents états de surface permet d'apporter des précisions à ce sujet. Sur les courbes expérimentales réunies sur la figure 3 de telles périodes d'accélération apparaissent toujours au cours des premiers instants de l'oxydation, quel que soit l'état superficiel, mais elles sont beaucoup plus accentuées lorsque l'expérience a été réalisée après traitement thermique sous vide des plaquettes. Par conséquent, elles ne peuvent être uniquement attribuées à un échauffement local de l'échantillon provoqué par l'exothermicité importante de la réaction d'autant plus qu'au début de chaque essai nous avons dû procéder à un refroidissement extérieur du tube laboratoire afin de maintenir la température du système aussi constante que possible. Sur les courbes relatives à la nitruration, on n'observe jamais d'augmentation de la vitesse de réaction

au cours des premiers instants et la loi exponentielle n'apparaît que si les échantillons ont été traités thermiquement sous vide.

Ces périodes d'accélération semblent traduire le rôle prépondérant de la fissuration du film superficiel, les crevasses ainsi formées aboutissant



Fig. 1.

à la création d'interfaces gaz-métal où l'attaque corrosive se développe principalement. Selon les idées de Mampel ([4]) la vitesse de réaction dm/dt doit être proportionnelle à leur aire totale, donc, en première approximation au nombre de fissurations apparaissant par centimètre carré

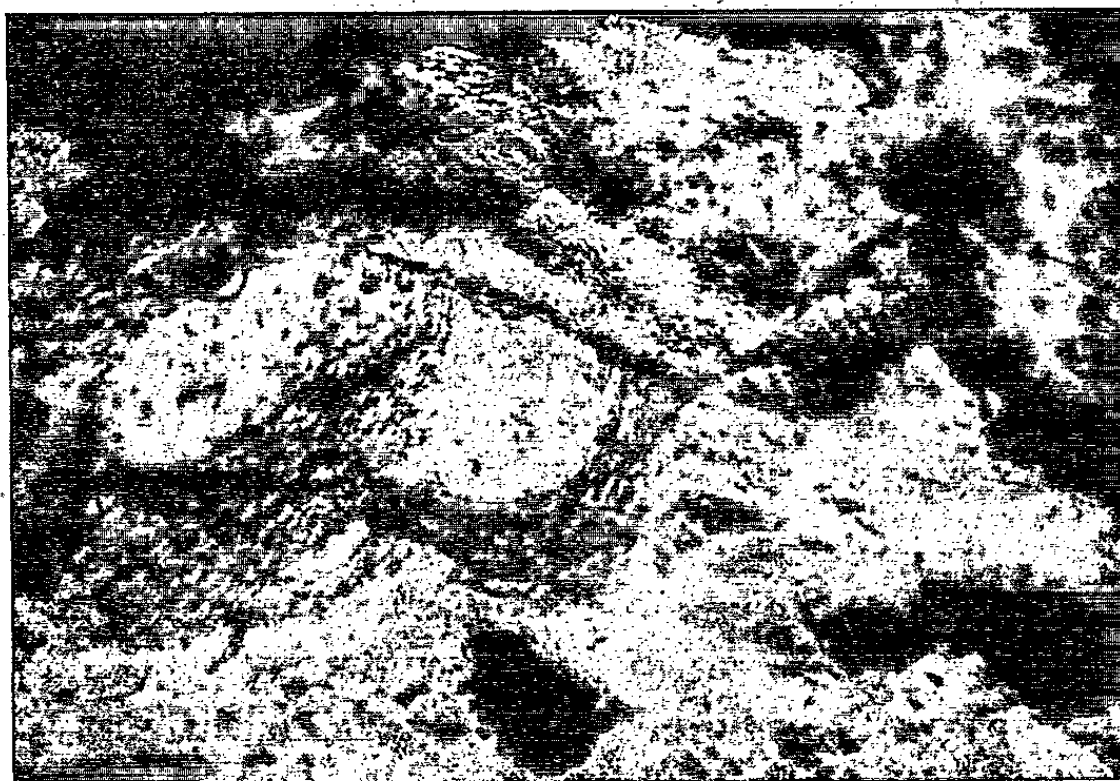
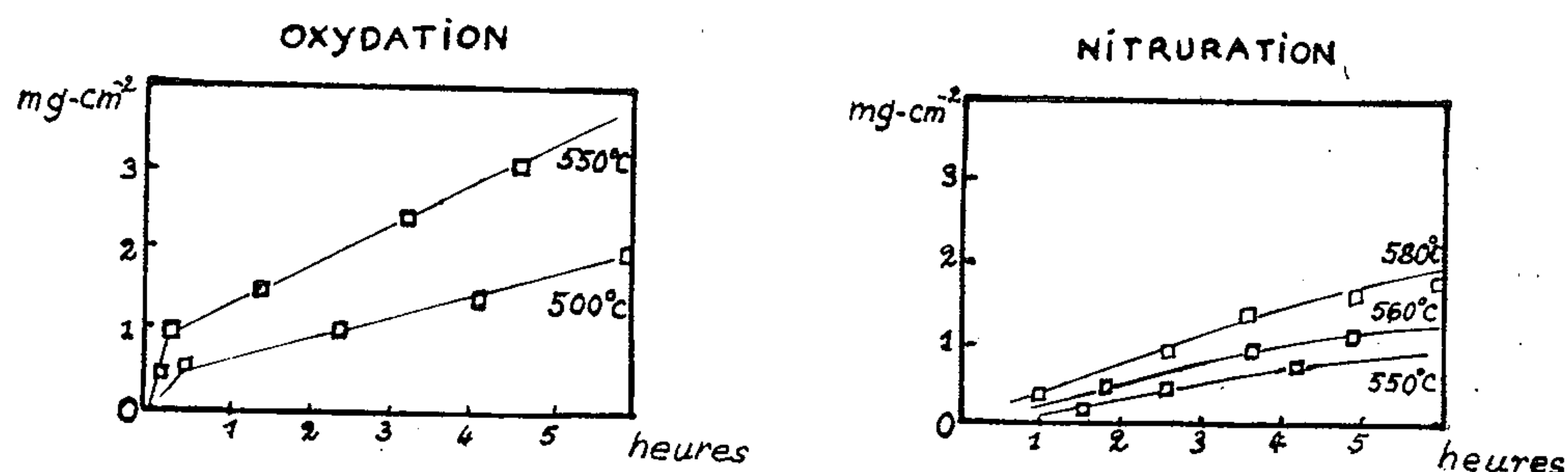
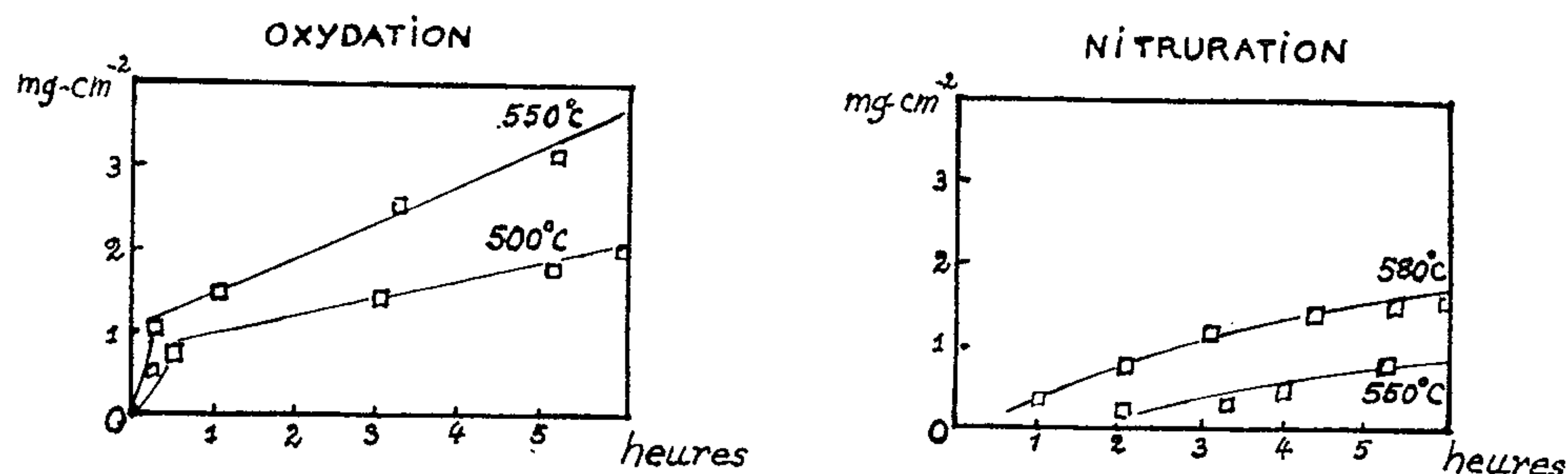


Fig. 2.

d'échantillon. Il semble logique de poser, avec Gregg et Jepson ([2]) que ce nombre augmente lorsque l'épaisseur moyenne du film supposé continu





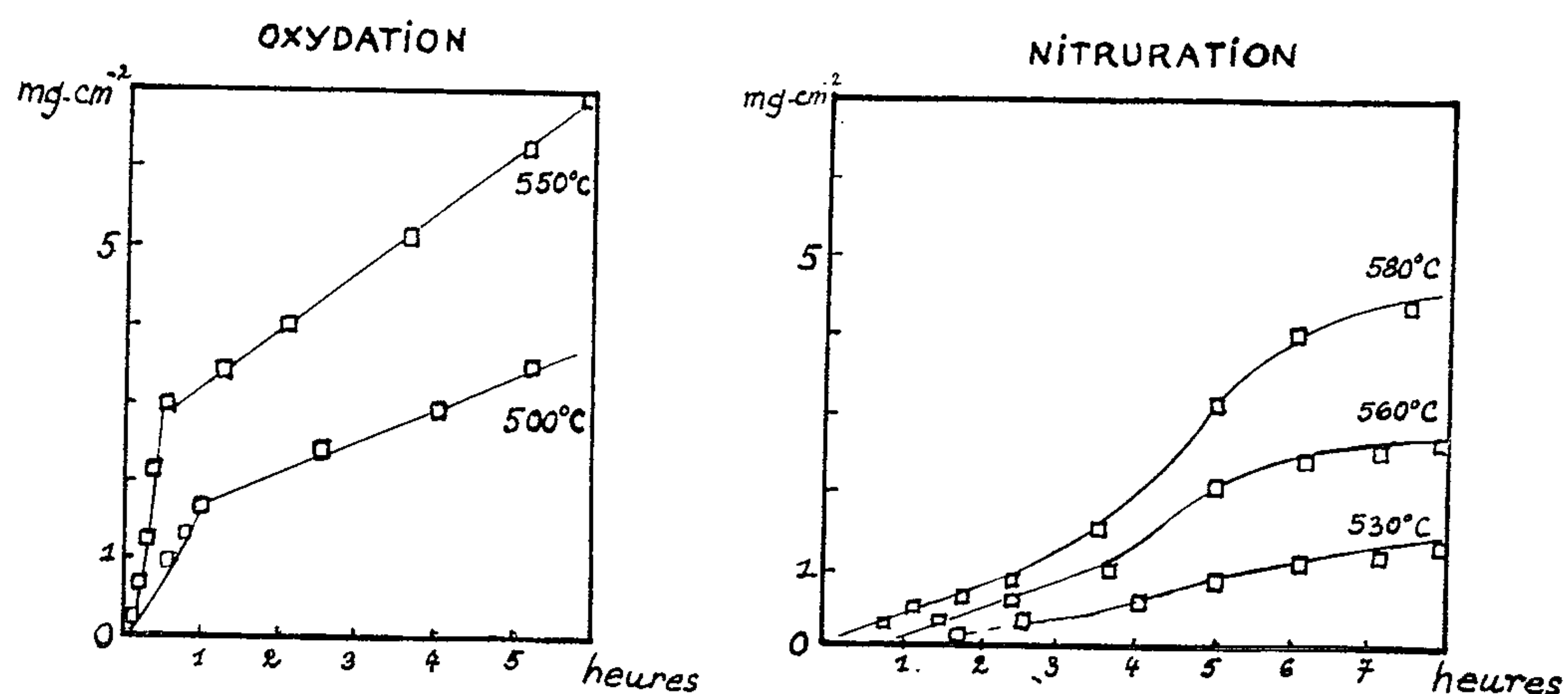


Fig. 3.

croît, donc par conséquent proportionnellement à m. La loi exponentielle se trouve ainsi justifiée.

Nos résultats expérimentaux permettent d'ailleurs d'apporter des précisions à la théorie générale exposée par les auteurs : ainsi, il y a lieu

d'envisager la formation d'un premier film continu; on peut penser que les ruptures n'y apparaissent que si son épaisseur est supérieure à une certaine valeur critique dépendant de la nature chimique du produit de corrosion et de ses propriétés mécaniques. Dans cette hypothèse, les courbes expérimentales montrent que la fissuration des films d'oxyde doit se produire plus facilement que celle des films de nitrure, mais elles soulignent également l'influence importante de l'état superficiel initial des échantillons.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) P. BELIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3164.
(2) S. J. GREGG et W. B. JEPSON, *J. Inst. Metals*, 87, 1959, p. 187.
(3) M. S. CHANDRASEKHARAIAH et J. L. MARGRAVE, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 1008.
(4) K. MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43.

(*Laboratoire de Chimie
du Collège Scientifique Universitaire de Tours,
2 bis, boulevard Tonnellé, Tours, Indre-et-Loire.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur de dissolution de différentes fibres acryliques.* Note (*) de MM. **Jean Diemunsch** et **Albert Banderet**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des différences de chaleurs de dissolution des fibres textiles dans des solvants appropriés permet de comparer l'importance des interactions latérales assurant la cohésion des chaînes macromoléculaires entre elles. De telles déterminations permettent également de déceler des modifications structurales qui peuvent se produire au cours de traitements thermiques.

C'est dans ce but que nous avons mesuré la chaleur de dissolution de quelques fibres polyacryliques dans le diméthylformamide. Nous avons opéré sur microcalorimètre Calvet. La sensibilité et le faible volume ($17 cm^3$) disponible des cellules de mesure de cet appareil, obligent à opérer sur de très faibles quantités de matière lorsqu'on a affaire à un matériau fibreux. En conséquence, il a fallu rechercher une méthode qui élimine au maximum les effets thermiques parasites et permette d'amener les fibres au contact du solvant lorsque l'équilibre thermique initial est atteint, en réduisant au minimum les efforts ou frottements mécaniques. Certains auteurs ([1]) recommandent à cet effet de protéger les fibres du milieu réactionnel en les immergeant dans du mercure et ils ont décrit un dispositif basé sur ce principe, constitué par une cellule en verre très mince.

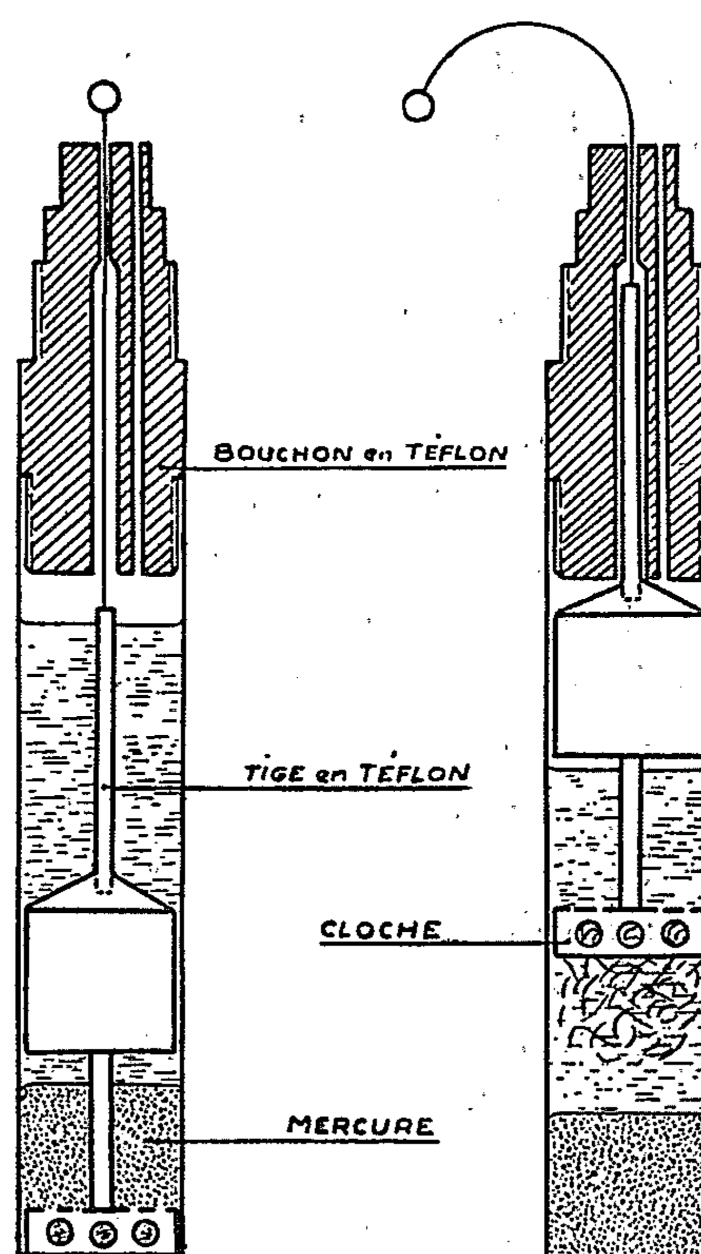
Étant donné la fragilité de cette dernière et les risques qu'elle fait ainsi courir au calorimètre lui-même, nous l'avons remplacée par un montage adapté aux cellules en acier inoxydable de l'appareil, avec lesquelles tout danger de rupture est écarté. Cet ensemble est constitué des éléments suivants :

— une cloche métallique perforée dans laquelle on peut placer 30 à 35 mg de fibres, sous forme de pastille obtenue en les comprimant très légèrement au préalable;

— un cylindre lié à la cloche par une tige et manœuvré par un fil de nylon, permet de les immerger dans le mercure. Le bouchon supérieur en téflon est de forme telle qu'il permet de guider et de limiter la course ascendante du cylindre. Un canal latéral foré dans ce bouchon permet d'effectuer la dessiccation des fibres sous vide à 20°C pendant 8 h, puis d'introduire à l'aide d'une burette et d'une seringue la quantité de solvant nécessaire à la dissolution ($5 cm^3$).

Pour procéder au séchage sous vide préalable des fibres, le dispositif ci-dessus est placé dans une enceinte à vide à l'intérieur de laquelle un micromoteur permet d'immerger la cloche dans le mercure au moment voulu.

Les chaleurs de dissolution Q_d mesurées sur quatre fibres acryliques A, B, C et D, d'origine différente, sont d'autant plus grandes que leur structure se révèle plus homogène à l'examen microscopique. Les fibres C ont été traitées, pour leur part, sous azote à 130°C pendant 1 h (C_1) et dans l'eau bouillante à 100°C pendant 15 mn (C_2).



Cellule de mesure.

Seul le second traitement provoque une augmentation importante de la chaleur de dissolution. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

Fibres.		Q_d (cal-g).
A	Matées au TiO_2. Nombreuses failles longitudinales biconiques autour des grains de TiO_2	2,17
B	Matées au TiO_2. Fissures très importantes sans relation directe avec le produit de matage	2,30
C	Matées au TiO_2. Fissures du même type que pour A, mais moins nombreuses	2,83
D	Non matées. Pas de fissuration apparente au microscope	2,87
C_1	Traitées à 130°C, 1 h sous azote	2,90
C_2	Traitées à 100°C, 15 mn dan l'eau	3,69

Les clichés de diffraction par rayons X obtenus d'autre part sur fibres C, C_1 et C_2 montrent que les deux traitements thermiques provoquent un accroissement du degré d'ordre latéral dans la structure des échan-

tillons, relativement faible, de l'ordre de 2 à 5 %. La forte augmentation de la chaleur de dissolution des fibres traitées à l'eau bouillante a donc une cause différente à rechercher probablement à l'échelon de la superstructure. Des mesures complémentaires, par calorimétrie et par sorption de vapeur d'eau, sont en cours pour préciser cette particularité.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) MM. E. Balcerzyk, P. Boivinet, E. Calvet et K. Hempel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3851.

(*École Supérieure de Chimie de Mulhouse,*
24, *quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de la hauteur du cône bleu d'une flamme Bunsen en fonction de la composition de l'atmosphère.* Note (*) de MM. **Georges Meker** et **Pierre Meker**, présentée par M. André Léauté.

La hauteur du cône bleu, dans la flamme d'un brûleur type Bunsen, dépend de divers facteurs, les uns liés au combustible, les autres au comburant.

On s'est proposé d'étudier pour un combustible donné (gaz de ville, gaz de pétrole) l'influence de petites quantités de gaz étrangers dans l'atmosphère comburante. On a constaté que l'anhydride carbonique provoquait une augmentation de hauteur du cône bleu très supérieure à celle qui répondrait au défaut correspondant d'oxygène ou à l'adjonction d'un même taux de gaz inerte (azote).

On a ensuite étudié l'effet d'inhibition produit par l'anhydride carbonique en fonction du combustible et de sa teneur en hydrogène libre ou combiné.

La hauteur du cône bleu d'un brûleur à gaz type Bunsen, que nous avons il y a quelques années proposé de prendre pour « indice d'utilisation » [1] d'un gaz de chauffage (domestique ou industriel) dépend du rapport entre les volumes du comburant et du combustible; la hauteur est d'autant plus grande que la quantité d'air est plus faible, si le combustible reste à la même pression.

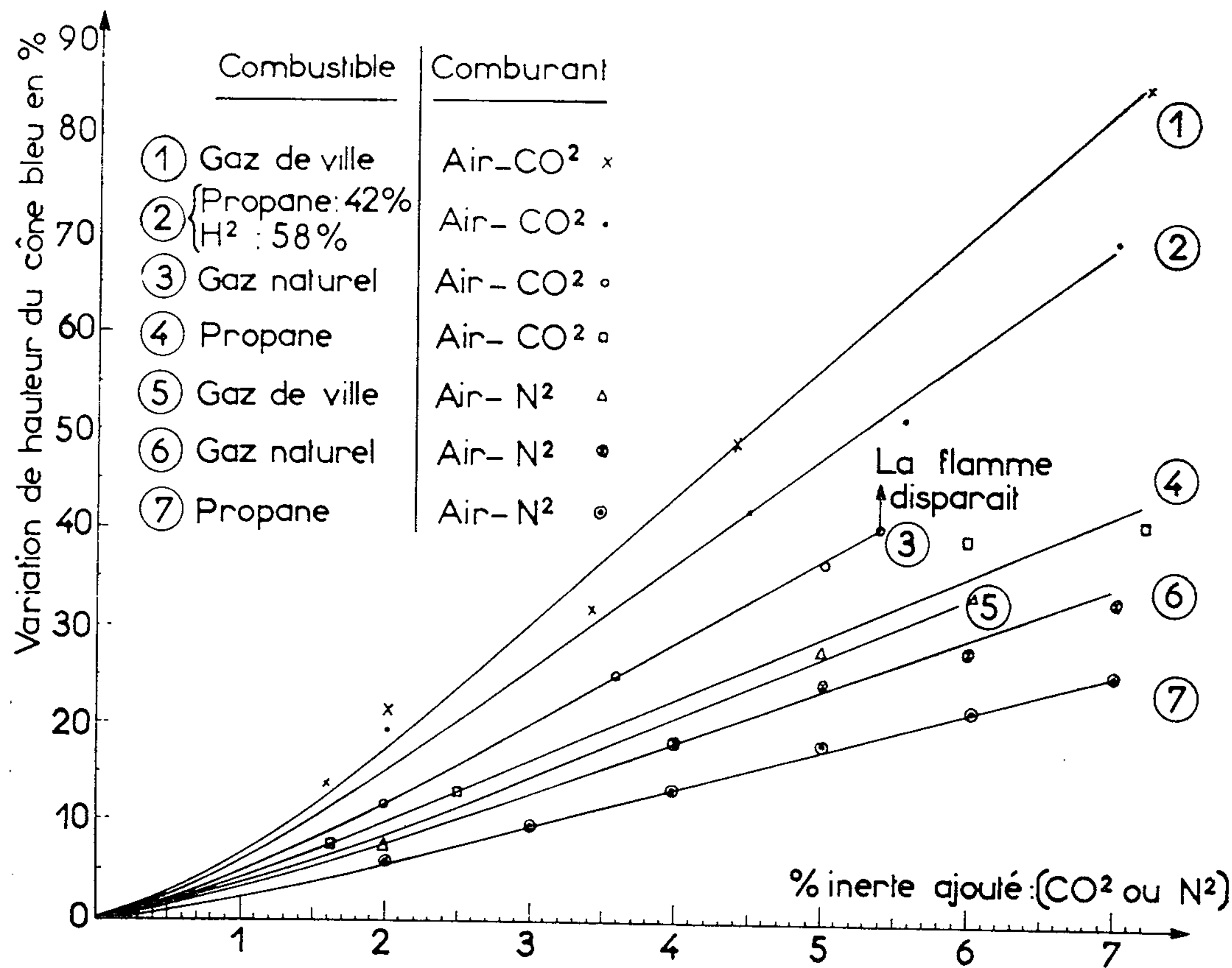
Au fur et à mesure que le cône bleu s'allonge, la combustion est de moins en moins bonne, surtout dans le cas très général où la flamme est en contact avec un corps froid (récipient contenant des denrées alimentaires par exemple). Les intenses réactions qui ont à se produire dans la mince pellicule du cône bleu sont d'autant plus freinées qu'il est en contact plus étendu avec le récipient froid et que celui-ci est moins chaud; les gaz brûlés contiennent alors de plus en plus d'oxyde de carbone.

Sur la base de cette dépendance entre la hauteur du cône bleu et le rapport combustible-comburant, il a été procédé à des mesures relatives de cette hauteur quand on introduit divers gaz dans l'atmosphère comburante : en particulier quand on introduit de l'anhydride carbonique CO^2.

Cette étude a été faite en utilisant l'enregistreur de la hauteur du cône bleu que nous avons récemment construit [2] en vue de donner aux producteurs des gaz distribués dans les villes un moyen de mieux contrôler la constante de l'indice de combustion.

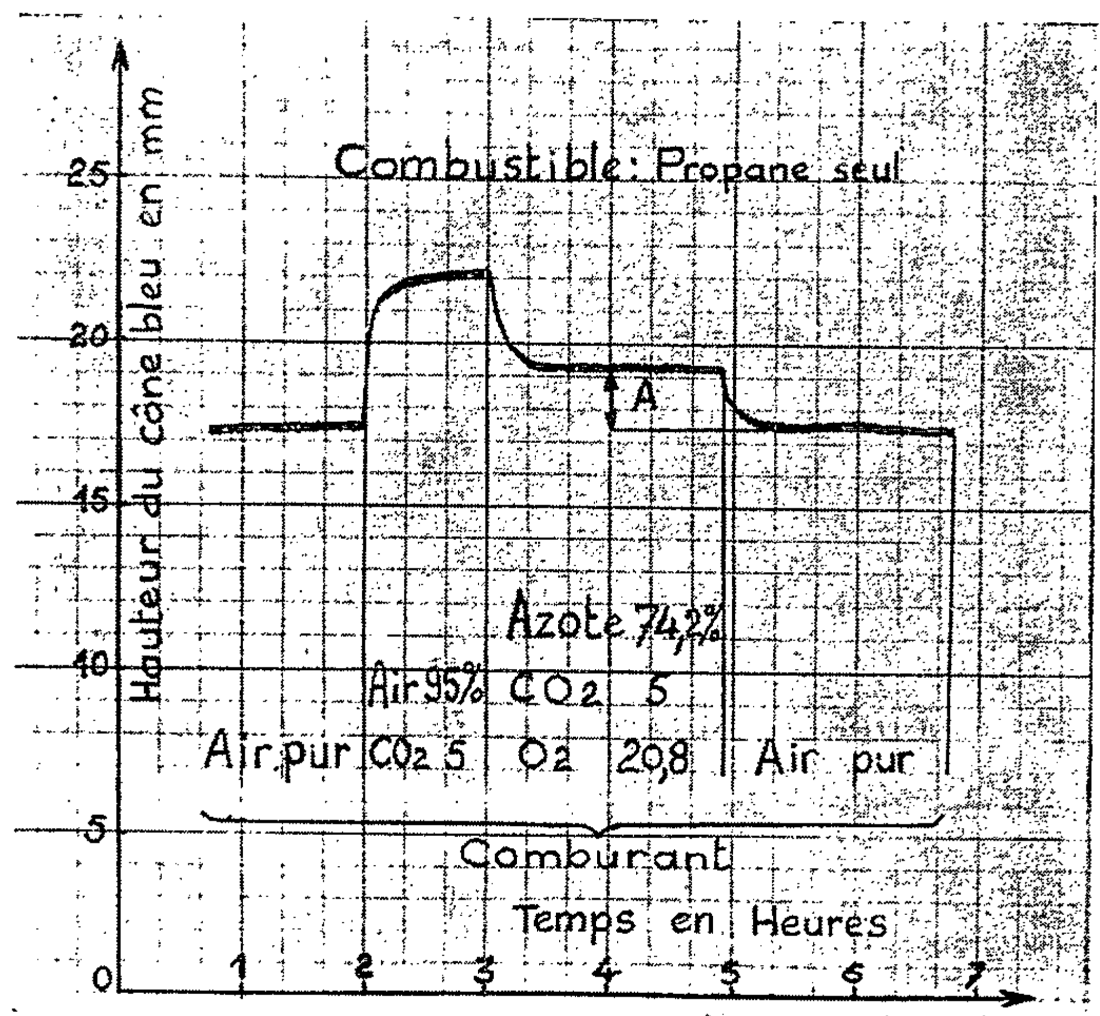
Cet appareil utilise un couple thermoélectrique très fin (1 mm) qui peut se déplacer le long de l'axe d'un brûleur témoin, dont le cône bleu a 6 mm de diamètre à la base. Un mécanisme d'asservissement électrique impose au couple de se fixer au sommet du cône bleu, beaucoup plus chaud que l'espace intérieur du cône.

L'introduction progressive de CO^2 dans l'air comburant provoque une augmentation rapide de la hauteur du cône bleu comme l'indique la courbe 1 de la figure 1 pour une flamme de gaz de ville. Cette augmentation est beaucoup plus grande que celle qui résulterait de l'appauvrissement en



Variation de hauteur du cône bleu en %
Combustible
Comburant
(1) Gaz de ville — Air-CO²
(2) {Propane : 42% H² : 58% — Air-CO²
(3) Gaz naturel — Air-CO²
(4) Propane — Air-CO²
(5) Gaz de ville — Air-N²
(6) Gaz naturel — Air-N²
(7) Propane — Air-N²
La flamme disparait
% inerte ajouté : (CO² ou N²)

Fig. 1.



Hauteur du cône bleu en mm
Combustible : Propane seul
A
Azote 74,2%
Air 95% CO2 5
Air pur CO2 5 O2 20,8 Air pur
Comburant
Temps en Heures

Fig. 2.

oxygène; en effet, la courbe 5 relative au même gaz montre qu'une addition de même valeur en azote n'augmente la hauteur du cône que de 24 %, tandis que l'acide carbonique l'augmente de 58 %.

Il y a donc retard spécifique de la combustion par présence même faible de CO_2 dans l'atmosphère comburante.

Sur la figure 1 les courbes 3 et 6 relatives au gaz naturel (mis en bouteilles à Saint-Gaudens) montrent une action similaire, mais de moindre intensité. Il faut signaler en outre qu'avec 5,4 % de CO_2, la flamme du méthane disparaît, ce que nous n'avons constaté avec aucun autre gaz.

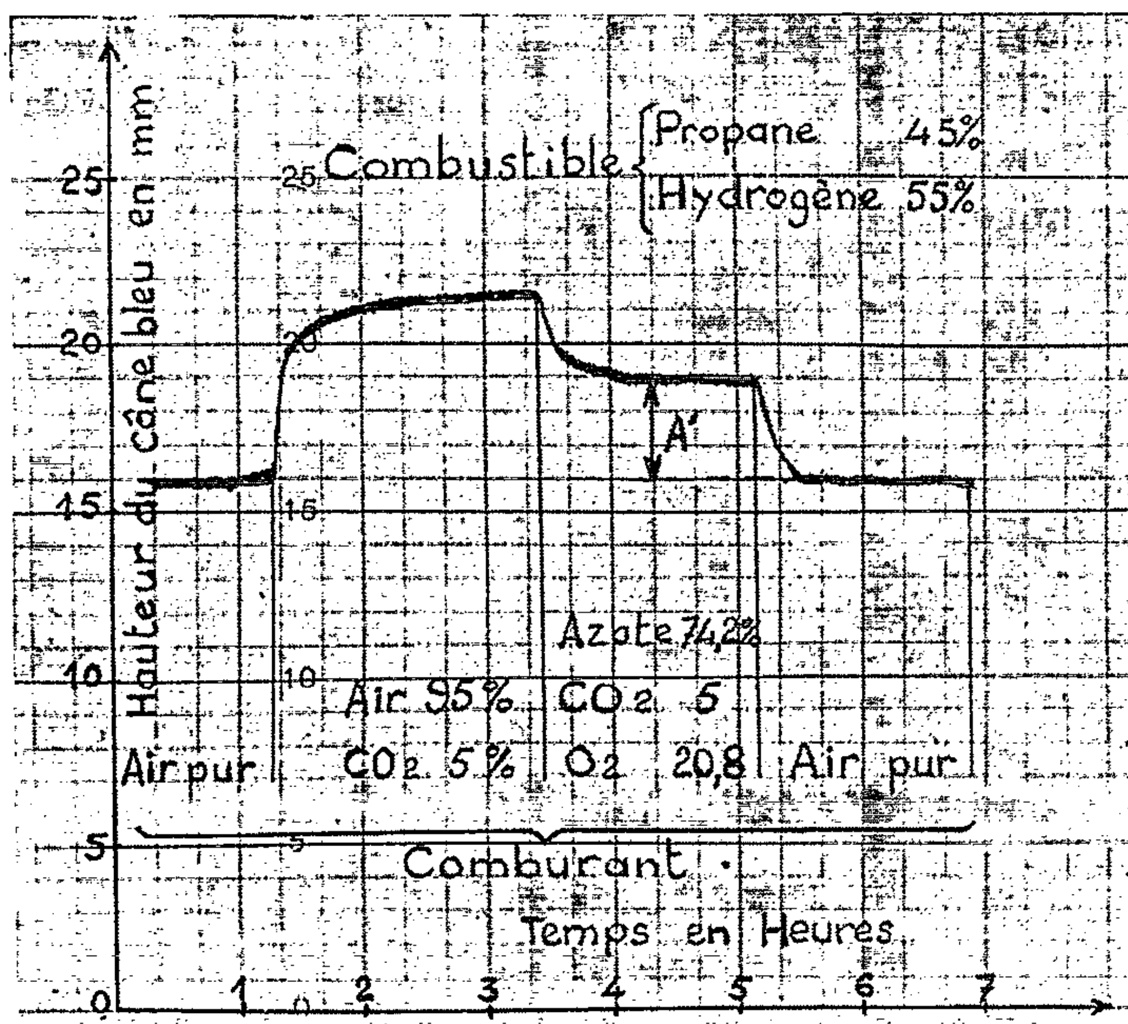


Fig. 3.

Sur la figure 1 les courbes 4 et 7 relatives au propane (commercial) montrent la même action inhibitrice du CO_2 mais avec moins d'acuité que sur les gaz précédents.

Étant donné que le gaz de ville contient environ 15 % d'oxyde de carbone et 50 % d'hydrogène, nous avons recherché l'action de CO_2 sur la flamme d'oxyde de carbone pur. L'essai est fort difficile, ce dernier gaz se dissocie au contact du couple thermoélectrique en déposant du carbone; les points que nous avons pu obtenir se situent aux environs de la courbe 7.

La quantité d'hydrogène combiné étant la plus grande dans le méthane et la flamme de ce gaz se révélant plus sensible au CO_2 que celle des carbures d'hydrogène moins riches en H_2, nous avons cherché à déceler l'action de l'hydrogène libre. Dans une flamme de propane et d'hydrogène (courbe 2 de la figure 1), le cône bleu est beaucoup plus sensible que dans celle de propane pur.

Dans cet essai, après enregistrement de la hauteur du cône bleu avec 5 % de CO_2 dans le comburant, nous avons, en maintenant la même teneur de CO_2, ajouté dans le comburant de l'oxygène pour le ramener à sa teneur normale de 20,8 %. Cette addition ne ramène pas la hauteur du cône bleu au niveau de l'air pur, la différence A correspond à la seule action du CO_2.

Le même essai exécuté avec du propane additionné d'hydrogène donne l'enregistrement (*fig.* 3). La différence entre A de la figure 2 et A′ de la figure 3 traduit l'influence de l'hydrogène dans le comburant.

Hors du point de vue scientifique, cette inhibition de la combustion doit être retenue du point de vue de l'hygiène, aussi bien par le constructeur que par l'utilisateur des appareils domestiques (chauffage ou cuisine). Cette inhibition accentue la production d'oxyde de carbone qui, à teneur égale, on le sait, est d'autant plus toxique qu'il y a plus de CO_2 dans l'air.

Le phénomène est aussi à retenir dans l'étude et la construction des fours industriels, en particulier des fours à recyclage ou autorecyclage.

(*) Séance du 27 avril 1964.

[1] *Congrès Gaz*, Paris, 1952, p. 812.

[2] *Congrès Gaz*, 1964 (sous presse).

(103, *boulevard de Verdun, Courbevoie, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la répartition du potentiel et l'influence de la longueur de la décharge sur cette répartition dans la décharge autonome luminescente entre une cathode métallique et une solution de* HCl. Note (*) de MM. **Ahmad Banège-Nia**, **Daniel Kaspar** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

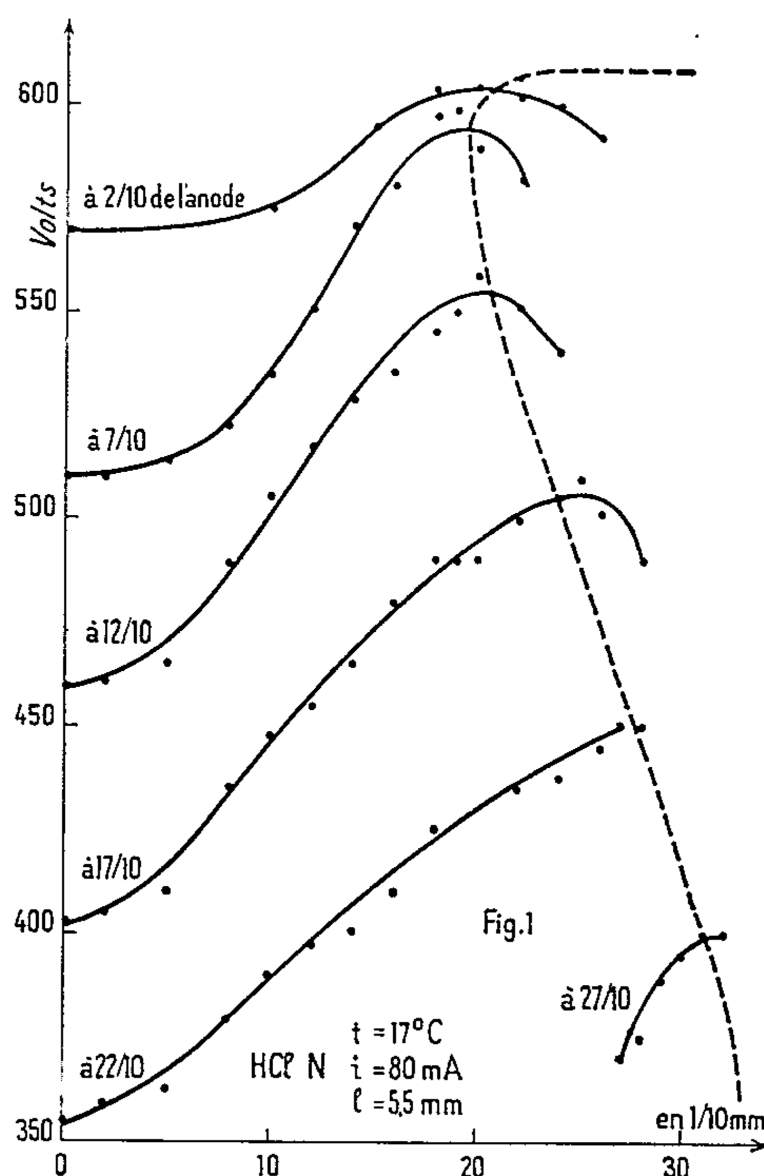
On décrit une sonde avec laquelle on mesure le potentiel aux différents points de l'espace interélectrodes d'une décharge entre une cathode métallique et une anode constituée par une solution de HCl. On donne les courbes de répartition du potentiel le long des diamètres de la décharge situés dans des plans parallèles aux électrodes ainsi que les courbes de répartition sur l'axe de la décharge en fonction de sa longueur; on détermine ensuite les chutes cathodique et anodique.

Nous avons déjà décrit certains caractères des décharges autonomes luminescentes dans l'air, sous la pression atmosphérique entre une solution électrolytique et une cathode métallique [1]; on va étudier dans ce travail, la répartition du potentiel dans ces mêmes décharges. Le dispositif de production des décharges et le montage électrique sont analogues à ceux décrits dans [2]. Différents essais nous ont amenés à rejeter les sondes en platine peu réactif mais à point de fusion relativement bas ainsi que les fils de tungstène de diamètre inférieur à 0,2 mm. Finalement le choix d'un fil de tungstène de 0,2 mm s'est avéré convenable. Ce fil porté au rouge dans la décharge, se couvre assez rapidement d'une couche jaune verdâtre de WO_3 qu'il faut enlever souvent, car en sa présence les contacts électrique et mécanique avec les repères fixes (cathode et anode) se font mal. Le fil de tungstène est introduit à l'intérieur d'un tube de faible diamètre en verre pyrex coudé deux fois à angle droit et effilé à son extrémité. Le tube de verre est porté par une fiche installée au centre d'un plateau en plexiglass; on peut en tournant la fiche faire balayer un plan horizontal à la sonde. Le plateau est solidaire d'une double crémaillère dont chaque bras porte un réglet fixe et la noix correspondante un vernier, on mesure ainsi les déplacements horizontaux et verticaux de la sonde. L'appareil de mesure du potentiel auquel est reliée la sonde est un voltmètre électronique dont l'impédance d'entrée est de l'ordre de $10^{14}\ \Omega$.

La figure 1 représente, pour une solution de HCl à 17° et pour une longueur de décharge de 5 mm, la répartition du potentiel sur des diamètres de la colonne lumineuse situés dans des plans parallèles aux électrodes et respectivement à 0,2, 0,7, 1,2, 1,7, 2,2 et 2,7 mm de l'anode, la courbe en pointillé représente le bord du trait de feu qui, contrairement à la décharge entre deux électrodes métalliques, n'est pas une droite. Dans la région anodique, le potentiel passe par un maximum dans le prolongement du trait de feu, il est d'autant plus aplati qu'on est plus près de l'anode. Dans la région cathodique on n'a pas observé de maximum car la mesure du potentiel au voisinage du trait de feu y devient très difficile. La sonde en s'approchant

déplace le trait de feu devant elle, c'est là d'ailleurs la principale cause d'erreur dans la détermination du potentiel le long du trait de feu, elle ne se fait pas sans difficulté dans la région cathodique où l'on aurait des valeurs du potentiel légèrement plus faibles car la sonde ne se trouverait pas exactement dans le trait de feu mais légèrement à côté.

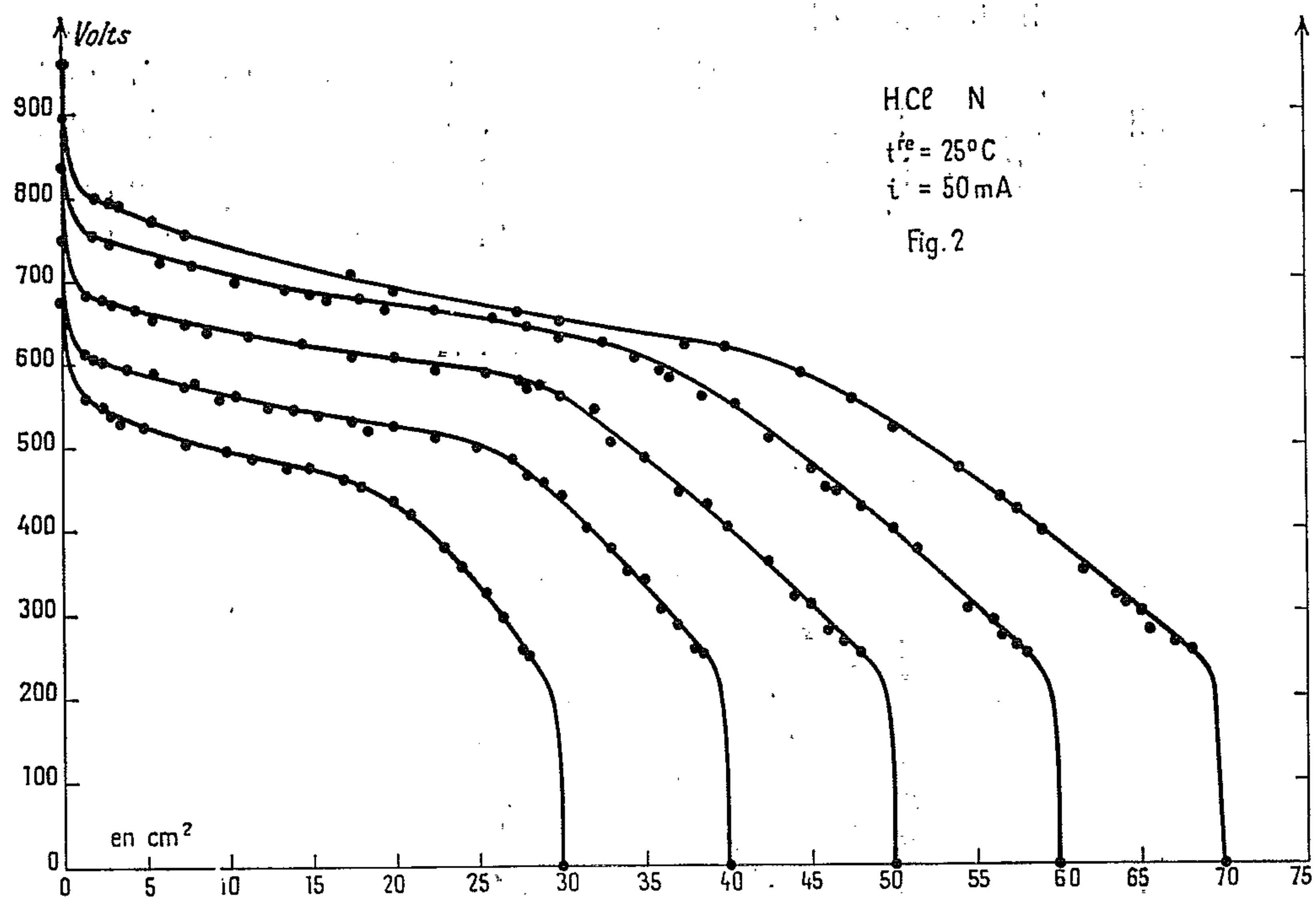
La figure 2 représente la répartition du potentiel le long du trait de feu pour une solution de HCl N à 25° et pour des distances interélectrodes allant de 3 à 7 mm, la dispersion des mesures faible dans la région anodique est légèrement plus grande dans la région cathodique pour la raison évoquée



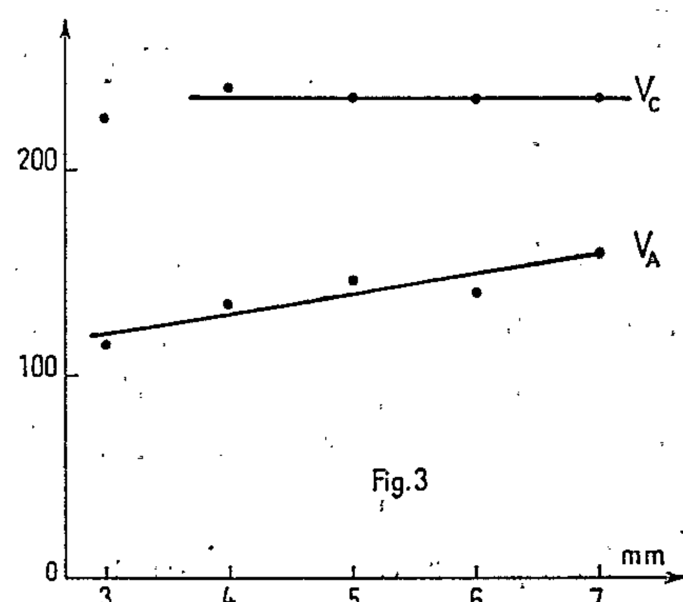
plus haut. Afin de fixer les idées les valeurs des potentiels sont reproductibles à $\pm$ 5 V dans la région anodique et à $\pm$10 V dans la région cathodique. On distingue sur ces courbes, à part les chutes cathodique et anodique très localisées au voisinage des électrodes deux régions où dans chacune d'elles le champ électrique est constant mais sa valeur diffère considérablement de l'une à l'autre. Ainsi pour une solution de HCl N et pour $d = 5$ mm le champ dans une région qui se situe entre 0,1 et 2 mm de la cathode est de 1875 V/cm, tandis que dans la région anodique analogue il n'est que de 422 V/cm, soit plus de quatre fois plus faible.

On sait que la détermination expérimentale de la chute cathodique est assez délicate, aussi on la définit de plusieurs manières différentes ([3]). Afin de déterminer les chutes cathodique et anodique et de mesurer l'épais-

seur de la zone dans laquelle la chute cathodique est localisée, nous avons mesuré le potentiel en un point situé à 0,12 mm de la cathode puis, après l'avoir reporté sur le graphique, nous avons trouvé un point qui s'aligne



avec les précédents. La chute cathodique semble donc localisée dans une zone inférieure à 0,12 mm de la cathode (de l'ordre de 10 μ), celle où la chute anodique est localisée semble être légèrement plus étendue, aussi



nous avons déterminé ces chutes d'après les courbes de la figure 2, en prenant pour la chute cathodique le potentiel d'un point situé à 0,10 mm de la cathode et pour la chute anodique celui d'un point à 0,15 mm de la surface de la solution. Les variations de ces chutes en fonction de la dis-

tance interélectrodes sont représentées sur la figure 3; si la chute cathodique semble indépendante de celle-ci, la chute anodique en revanche, croît linéairement avec la distance interélectrodes.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) BANÈGE-NIA, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1421; 246, 1958, p. 601 et 724; MAKOWETZKY, *Z. Elektrochem.*, 17, 1919, p. 217; KLEMENC et MILLERET, *Z. Phys. Chem.*, 40 B, 1938.

(2) G. DARMOIS, BANÈGE-NIA et G. THOMAS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1619.

(3) BOUTRY, *Vide et électronique*, Masson, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Physique Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Interprétation de la variation de la cinétique de décharge de l'hydrogène en fonction du temps.* Note (*) de M. **Jean Amossé** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hypothèse d'une pénétration de l'hydrogène dans le métal cathodique peut être traduite en une équation qui rend compte de la variation de la cinétique de décharge de l'ion H^+ en fonction du temps, décelée par l'expérience.

Nous avons signalé dans une publication antérieure ([1]), l'influence de l'absorption de l'hydrogène dans une électrode d'argent polarisée à une tension constante, sur la variation de la densité du courant traversant cette électrode. Cette variation, enregistrée en fonction du temps, était attribuée à l'activité de l'hydrogène dissous dans le métal. Nous proposons une interprétation théorique de l'allure des courbes expérimentales tracées sur l'argent dans l'acide chlorhydrique normal.

Des traitements adaptés de l'électrode sont susceptibles de favoriser la pénétration dans le métal de grandes quantités d'hydrogène; il en résulte l'apparition, à l'interface métal-solution, d'une différence de potentiel, fonction de la quantité d'hydrogène contenue dans le métal [([2]) à ([7])].

Un métal rigoureusement dégazé, immergé dans un électrolyte, acquiert au repos une tension mixte, e_a, faisant intervenir des réactions électrochimiques complexes (*fig.* 1). L'application d'une faible tension cathodique, e, à l'électrode provoque l'apparition d'un courant dont l'intensité devient rapidement négligeable; la différence de potentiel métal-solution qui apparaît à la suite de la pénétration de l'hydrogène dans le métal s'oppose, en effet, au passage de ce courant. Si l'on augmente la tension appliquée, ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que soit atteinte la tension d'équilibre e_{eq}. En ce point la pression d'hydrogène est égale à 1 atm et l'on observe l'apparition des premières bulles gazeuses : nous posons que l'activité de l'hydrogène retenu dans le métal est alors égale à l'unité. Ceci définit l'état de référence relatif à l'hydrogène dissous adopté dans le calcul ultérieur. Lorsqu'on augmente la tension cathodique, deux cas peuvent se présenter. Si le métal n'est pas susceptible de se laisser sursaturer en hydrogène, la variation de e en fonction de la densité de courant i suit la loi de Tafel (branche A de la courbe) (*fig.* 1). Si le métal peut se laisser sursaturer en hydrogène, la pente de la courbe augmente (branche B de la courbe). En effet, si une surtension η, correspondant sur la courbe de Tafel à une densité de courant i_m, est brusquement imposée à l'électrode, la pénétration de l'hydrogène dans le métal crée une différence de potentiel η_2 s'opposant à la tension appliquée. En retranchant η_2 de η, on détermine la valeur de la tension η_1 qui reste disponible pour la décharge de l'ion H^+ et à laquelle correspond une densité de courant i_t (*fig.* 1).

Le mécanisme de passage de l'hydrogène dans le métal est controversé [(8), (9)]; il nécessite une énergie dont nous négligeons la valeur instantanée car, à chaque instant, la quantité d'hydrogène qui pénètre dans le métal peut être considérée comme très faible par rapport à la quantité de protons déchargés; néanmoins, cet effet est cumulatif et la somme de ces énergies se retrouve dans le calcul de la différence de potentiel η_2.

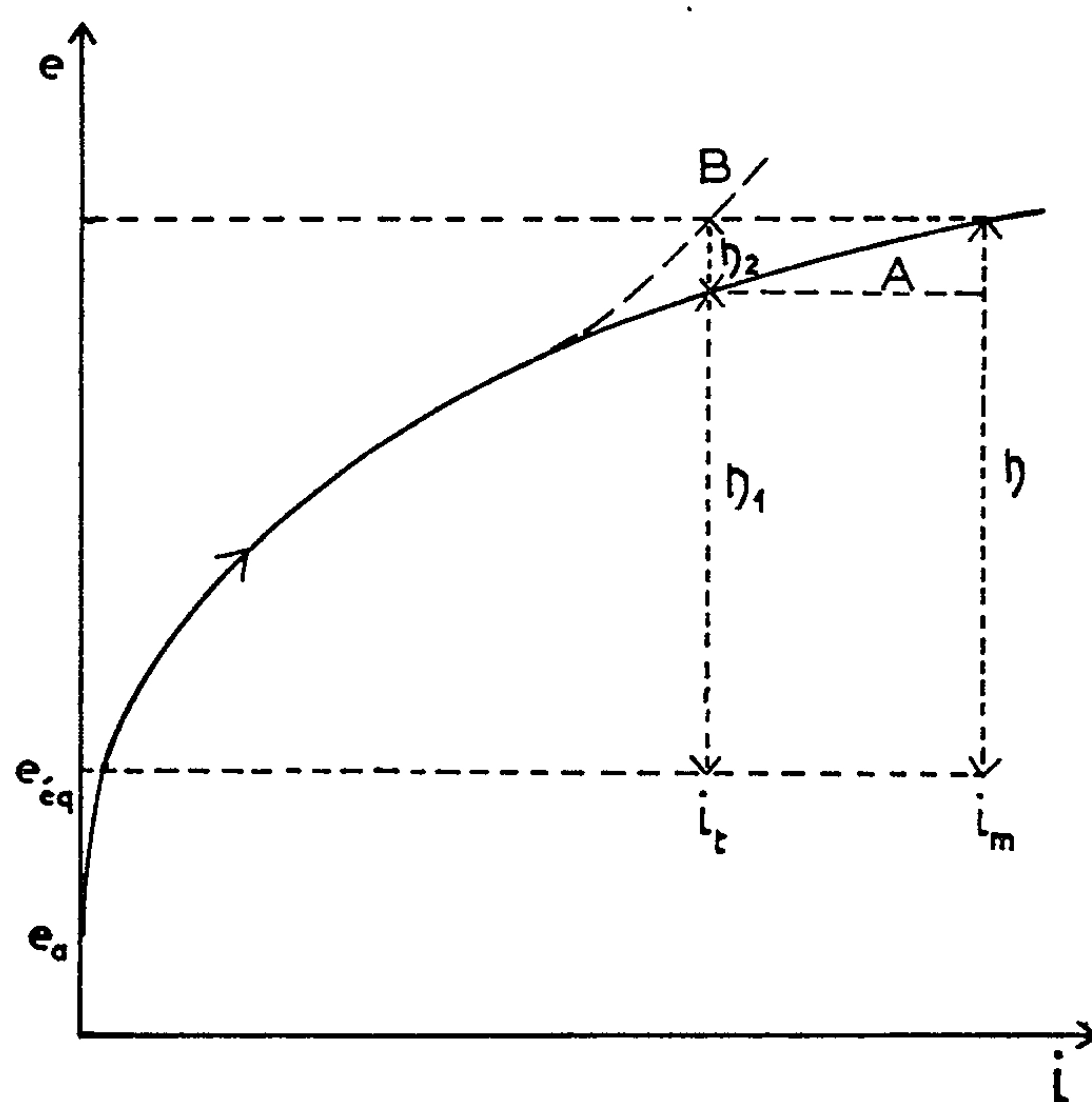


Fig. 1. — Tracé d'une courbe de surtension d'hydrogène.

L'hydrogène retenu dans le métal est ionisé, car son électron est collectivisé avec les électrons du métal. Le calcul de la différence de potentiel η_2 est effectué à partir de la différence de potentiel chimique entre un proton dans la solution et un proton dans le métal.

$$\eta_2 = -\frac{\Delta\mu}{F} = -\left(\frac{\mu_{sol} - \mu_m^0}{F}\right) + \frac{RT}{F}\ln(a_m^0 + a_m).$$

Dans cette expression les termes représentent :

μ_m^0, le potentiel chimique standard du proton dans le métal;

μ_{sol}, le potentiel chimique du proton dans la solution;

$a_m^0 = 1$, l'activité de l'hydrogène dans le métal à l'équilibre;

$a_m = \gamma C$, le supplément d'activité introduit par la sursaturation du métal en hydrogène;

C, le supplément de concentration en protons du métal;

γ, le coefficient d'activité des protons dans le métal;

F, le Faraday.

La condition initiale $C = o$ entraîne $a_m = o$, donc $\eta_2 = o$ à l'équilibre. On en déduit

$$-\frac{\mu_{sol} - \mu_m^0}{F} = o;$$

d'où l'expression

$$\eta_2 = \frac{RT}{F} \ln(1 + a_m).$$

η et i_m, pris en valeur absolue, sont liés par la loi de Tafel :

$$i_m = A \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right).$$

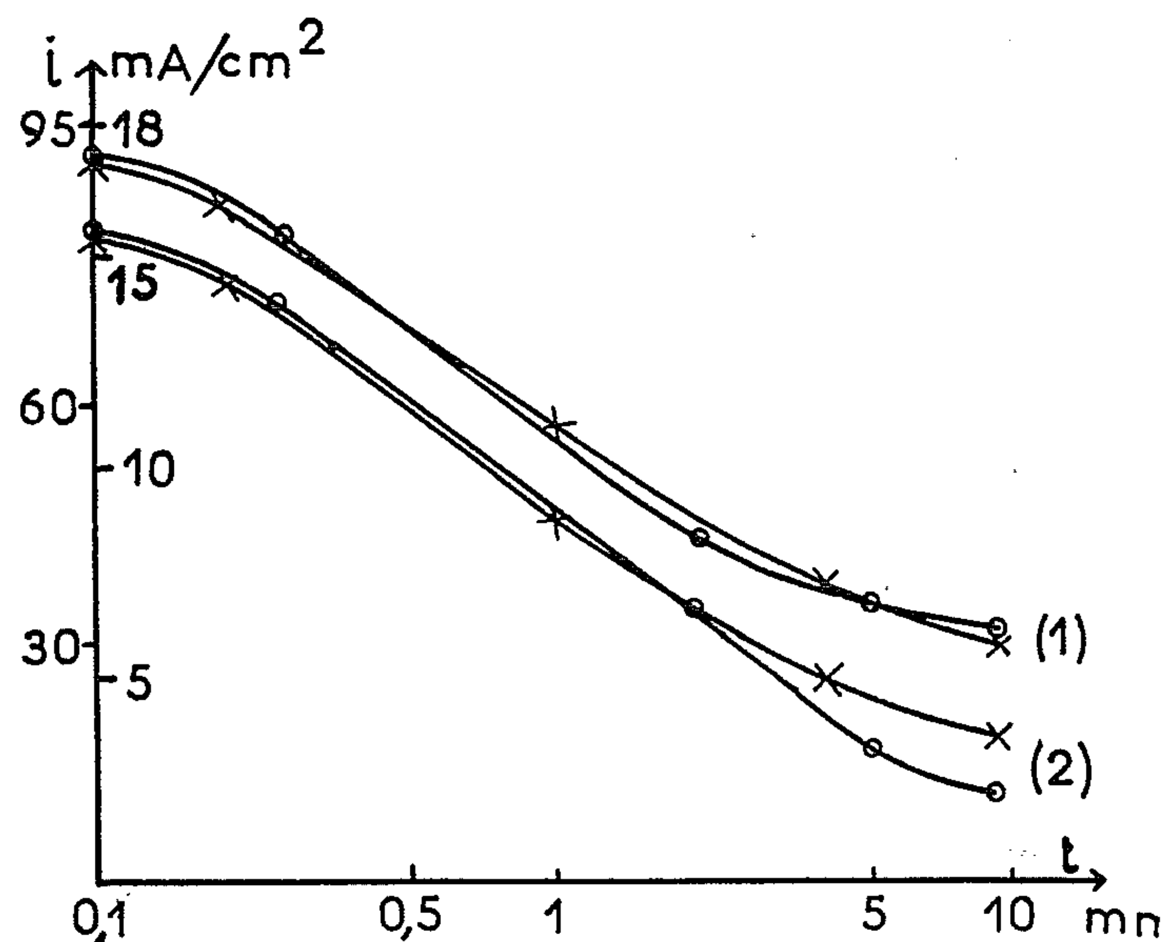


Fig. 2. — Courbes $i_t(t)$ pour une électrode d'argent électrolytique (dégazée à 230°C sous atm d'azote à la pression de 5 cm de mercure).
Courbe (1) : échelle, 18 mA/cm²; tension imposée, — 0,484 V; i_m, 24 mA; γC_0, 100; $h\sqrt{D}$, 0,01.
Courbe (2) : échelle, 95 mA/cm²; tension imposée, — 0,550 V; i_m, 144 mA; γC_0, 200; $h\sqrt{D}$, 0,01.
○ points expérimentaux; × points théoriques.

Compte tenu de $\eta_1 = \eta - \eta_2$ l'expression de i_t s'écrit :

$$i_t = A \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\eta_2 F}{RT}\right) = i_m \exp\left(-\frac{\eta_2 F}{RT}\right),$$

donc

$$i_t = \frac{i_m}{1 + a_m}.$$

C, concentration de l'hydrogène dans la couche de métal contiguë à l'électrolyte ($x = o$), varie en fonction du temps; elle est commandée par la diffusion des protons dans la masse du métal de l'électrode ($x > o$), diffusion qui obéit à la loi de Fick $\partial c/\partial t = D\,\partial^2 c/\partial x^2$).

Si le flux de protons diffusant dans la direction x est proportionnel à $(C_0 - C)$ (où C_0 est la concentration en protons dans le métal qui serait atteinte au bout d'un temps infini), on a

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = - k (C_0 - C),$$

k étant la constante de proportionnalité relative au métal. En posant $k/D = h$, on peut intégrer l'équation de Fick par la méthode de transformation de Laplace et en tirer, pour $x = 0$, la valeur de la concentration C dans la couche de métal contiguë à l'électrolyte. En reportant cette valeur dans l'expression de i_t, on obtient

$$i_t = \frac{i_m}{1 + \gamma C_0 - \gamma C_0 \exp(h^2 D t) \operatorname{erfc}(h \sqrt{D} \sqrt{t})},$$

relation qui traduit les variations de la densité de courant cathodique i_t en fonction du temps t.

L'expérience donne i_m. On ajuste les valeurs des constantes γC_0 (fonction de la tension) et $h \sqrt{D}$ (caractéristique du métal) sur un réseau de courbes expérimentales $i_t(t)$ tracées à des tensions différentes; les ordres de grandeur approximatifs ainsi obtenus sont suffisants pour l'utilisation de la formule.

Les courbes de la figure 2 représentent les variations $i_t(t)$ correspondant à des mesures effectuées pour deux valeurs différentes de la tension imposées à la même électrode d'argent immergée dans l'acide chlorhydrique normal. On a porté sur la même figure les courbes théoriques tracées à partir de points d'ordonnées calculées. L'accord est, dans l'ensemble, satisfaisant entre les points théoriques et expérimentaux. L'écart apparaissant sur la courbe (2) peut s'expliquer par une modification du coefficient de diffusion, consécutive à la succession de traitements thermiques subis par l'électrode avant chaque essai pour le dégazage du métal.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. Amossé et M.-J. Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1963, p. 2462-2464.
(2) Z. Szklarska-Smialowska et M. Smialowski, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 444-448.
(3) T. B. Flanagan et F. A. Lewis, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 473-477.
(4) J. C. Barton et F. A. Lewis, *Z. Phys. Chem.* (Frankfürt), 33, nos 1-4, 1962, p. 99-110.
(5) R. Clamroth et C. A. Knorr, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 57, 1953, p. 399-405.
(6) A. Frumkin et N. Aladzhalova, *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 19, 1944, p. 1-35.
(7) F. A. Lewis, *Platinum Metals Review*, 7, 1963, p. 88-89.
(8) B. Le Boucher, *Rev. Inst. Franç. Pétrole, Ann. Combust. Liquides*, 18, no 4, 1963, p. 1-66.
(9) R. J. Barton, *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, 47, 1960, p. 116-123.

(*Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie, Faculté des Sciences, 39, boulevard Gambetta, Grenoble.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réalisation et étude de membranes lipidiques minces présentant une sélectivité pour les ions* K^+ *par rapport aux ions* Na^+. Note (*) de Mmes **Monique Dupeyrat** et **Marie-Claude Ménétrier**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant la paraffine ou le collodion comme support, on a réalisé des membranes lipidiques minces présentant des propriétés de sélectivité comparables à celles de la phase non aqueuse de piles à phases liquides non miscibles opposant l'ion K^+ à l'ion Na^+. Leur maniabilité et leur dimension permettent d'utiliser pour les constituer des substances de constante diélectrique faible.

M. Dupeyrat [1] a montré qu'une pile à phases liquides non miscibles comportant deux phases aqueuses constituées respectivement par des solutions de NaCl et de KCl de même concentration molaire, séparées par une phase non aqueuse constituée par une solution d'acide laurique dans le nitrobenzène, fonctionnait comme une « pile de membrane ». On constate que la phase non aqueuse joue le rôle d'une membrane sélective pour les ions K^+ par rapport aux ions Na^+. Les ions K^+ et Na^+ des phases aqueuses s'échangeraient avec l'hydrogène de l'acide laurique, dans des proportions différentes qui dépendent du coefficient de partage entre les phases étudiées des laurates formés.

Les phénomènes bioélectriques étant associés à des variations de concentrations du Na^+ et du K^+ au voisinage des membranes, nous avons cherché à réaliser des piles à phases liquides fonctionnant dans des conditions plus proches de celles des systèmes biologiques. Pour cela, nous avons remplacé la solution d'acide laurique dans le nitrobenzène, solvant de constante diélectrique élevée, par une substance lipidique de constante diélectrique beaucoup plus faible, jouant à la fois le rôle d'échangeur et de solvant.

Nous avons choisi l'acide oléique dont la constante diélectrique est de l'ordre de 2. La résistivité très élevée de cette substance nous a conduit à réduire considérablement l'épaisseur de la « membrane liquide ».

Il est très difficile de maintenir une lame d'acide oléique ayant une épaisseur de l'ordre du millimètre entre deux phases aqueuses. Monnier a déjà réalisé de telles membranes par « insertion d'une lame d'acide oléique entre deux solutions aqueuses » [2] d'une part, par rétention de l'acide au moyen d'un tamis de nylon très fin, d'autre part [3]. Ces membranes sont très fragiles, ce qui rend les mesures très délicates.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons réalisé des membranes dans lesquelles l'acide oléique est immobilisé par un support. Nous avons étudié successivement la paraffine et le collodion.

Constitution des membranes. — *a. A partir de la paraffine.* — Nous avons adopté une méthode analogue à celle utilisée par Fischer et Babcock pour l'obtention de membrane par précipitation [4].

A partir de mélanges de paraffine et d'acide oléique de concentration déterminée, nous avons réalisé des membranes dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre, et la résistance de l'ordre de $10^8\ \Omega/cm^2$.

b. A partir du collodion. — Nous avons utilisé une technique inspirée de celle déjà employée par Neihof [5].

A partir de mélanges d'acide oléique et de solution de collodion à 10 % dans l'alcool-éther 1-1, de concentration déterminée, nous avons réalisé des membranes dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,05 mm et la résistance de l'ordre de $5.10^4\ \Omega/cm^2$.

Dispositif de mesure. — Un tube de verre obturé par la membrane, muni extérieurement d'un anneau de garde de paraffine pour empêcher toute conduction parasite par l'extérieur du tube, est rempli d'une solution aqueuse de NaCl, et maintenu à l'aide d'un support isolant convenable dans une solution aqueuse de KCl, contenue dans un cristallisoir. On introduit dans chacune des phases aqueuses des électrodes d'argent chloruré reliées à un millivoltmètre enregistreur de grande résistance d'entrée. Le système se comporte comme une pile à phases liquides non miscibles dont la phase non aqueuse est constituée par la membrane d'acide oléique.

Les membranes dont le support est la paraffine sont très résistantes et nous n'avons pu effectuer une mesure qu'après un contact d'une douzaine d'heures entre la membrane et les solutions. Les mesures sont reproductibles à 5 mV près. Les membranes constituées à partir du collodion sont plus minces et la f. é. m. présente une valeur stable après 1 h de contact environ. Les mesures sont reproductibles à 2 mV près.

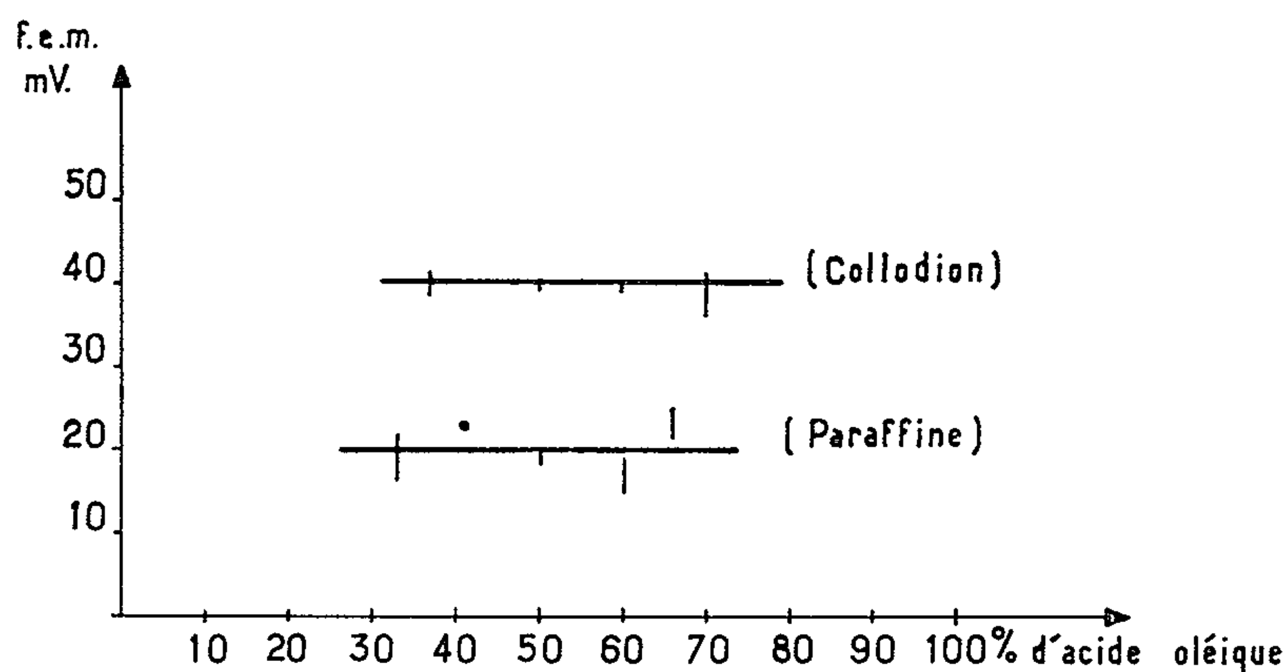
Résultats expérimentaux.— 1° Nous avons fait varier successivement :

a. la concentration en acide oléique de la membrane;

b. l'épaisseur de la membrane;

c. la concentration en sel des phases aqueuses.

La figure représente la variation de la f. é. m. mesurée en fonction de la concentration de l'acide oléique. Le tableau indique les différentes



Variation de la f. é. m. en fonction de la concentration en acide oléique.

valeurs que prend la f. é. m. suivant l'épaisseur de la membrane et la concentration en sel des phases aqueuses.

Afin d'examiner le rôle du support, nous avons réalisé d'une part, des piles dont la membrane est constituée par le support seul, d'autre part des piles dont la phase non aqueuse est l'acide oléique seul.

Variation de la f. é. m. avec l'épaisseur de la membrane et la concentration des phases aqueuses en NaCl *ou* KCl.

Le pôle positif est toujours du côté de Na^+.

Nature du support.	Concentration en acide oléique de la membrane (g pour 100 g).	Concentration des phases aqueuses en NaCl ou KCl.	Épaisseur de la membrane (mm).	F. é. m. (mV).
Paraffine	50	1 M	Environ 2	18
		»	» 1	19
		10^{-1} M	» 1	24
Collodion	70	1 M	0,06	41
		»	0,41	44
		»	0,83	22
		»	1,16	26
	50	1 M	Environ 0,05	40
		5.10^{-1} M	» 0,05	41
		10^{-1} M	» 0,05	35

a. La membrane est constituée par le support seul. — Dans le cas de la paraffine, le système est si résistant que la mesure n'est pas possible avec le millivoltmètre utilisé (résistance d'isolement : $> 10^{12}\ \Omega$). Avec la membrane de collodion pur, on obtient $+ 7,5$ mV quand les phases aqueuses ont une concentration 10^{-1} M, le signe indiqué étant celui du compartiment qui contient le Na^+. Si nous amenons les deux mêmes phases aqueuses au contact l'une de l'autre, dans un tube en U muni d'un robinet à sa partie inférieure, par exemple, nous mesurons une f. é. m. de 7 mV entre les deux compartiments, avec la même polarité. La f. é. m. mesurée, quand la membrane comporte du collodion seul, est donc égale à la différence de potentiel de diffusion qui prend naissance entre les deux phases aqueuses.

b. La phase non aqueuse est l'acide oléique seul. — Nous avons pu réaliser une couche suffisamment mince d'acide oléique (épaisseur de l'ordre de 1 mm) dans des conditions qui permettent la mesure de la f. é. m. en immobilisant une des phases aqueuses par de la gélose. Après quelques heures de contact entre l'acide oléique et les solutions aqueuses molaires de KCl et NaCl on observe une f. é. m. d'une vingtaine de millivolts. Après trois jours de contact, la f. é. m. stable a une valeur de 37 mV $\pm$ 5, le pôle positif étant du côté qui contient les ions Na^+.

Discussion des résultats. — L'examen de la figure montre que, compte tenu de la précision des mesures, la valeur de la f. é. m. ne dépend pas de la concentration en acide oléique.

Par ailleurs, les résultats obtenus à partir des membranes constituées par le support seul montrent que celui-ci n'intervient pas.

Les lames de paraffine et de collodion semblent donc n'être que des supports inertes. Dans ces conditions, la f. é. m. des piles devrait rester constante quand on ne fait varier que l'épaisseur de la membrane, si cette dernière est en équilibre avec les solutions aqueuses. Par ailleurs, des piles constituées à partir de la même phase non aqueuse d'acide oléique — que celui-ci soit immobilisé ou non par un support — devraient avoir la même f. é. m. pour des concentrations égales des phases aqueuses.

Or les f. é. m. mesurées sont de l'ordre de 20 mV quand les piles sont constituées à partir de membranes épaisses, que le support soit la paraffine ou le collodion, alors que la f. é. m. des piles comportant des membranes minces est égale à une quarantaine de millivolts.

Ces divergences paraissent actuellement difficiles à interpréter.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) M. Dupeyrat, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 323.
(2) A. M. Monnier, *Actualités neurophysiologiques*, 1re série, Masson, Paris, 1959, p. 71.
(3) A. M. Monnier, Communication personnelle.
(4) R. B. Fischer et R. F. Babcock, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1732.
(5) R. Neihof, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 916.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ELECTROCHIMIE. — *Influence du butyne-2 diol-1.4 sur la réflexion diffuse et le microprofil de dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin**, **Michel Froment** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Jean Wyart.

Variation avec la longueur d'onde de la réflexion diffuse de dépôts de nickel obtenus après addition de butyne-2 diol-1.4 à une solution classique de Watts. Les auteurs en déduisent la dénivellation quadratique moyenne de la surface qu'ils relient aux caractéristiques du nivellement microscopique étudiées par interférométrie différentielle et par microscopie électronique.

On sait que la présence de très petites quantités de certains alcools acétyléniques dans les solutions électrolytiques de type Watts contribue à rendre brillants les dépôts de nickel. Une étude effectuée au laboratoire par interférométrie différentielle (1) et par microscopie électronique (2) a montré que ces alcools améliorent le nivellement microscopique au cours de l'électrocristallisation (3).

Nous examinons ici les variations en fonction de la longueur d'onde des facteurs de réflexion de plusieurs surfaces préparées avec différentes concentrations en butyne-2 diol-1.4 et nous discutons les renseignements qu'on en déduit sur le microprofil des dépôts brillants.

Les facteurs de réflexion globale R_t et de réflexion diffuse R_d ont été mesurés aux longueurs d'onde comprises entre 0,22 et 2,6 μm à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice Beckman DK 2 A. La surface réfléchissante était celle d'un dépôt de nickel de 20 μm d'épaisseur réalisé sur un échantillon de laiton poli mécaniquement au préalable, le dépôt ayant été effectué avec une densité de 3 A/dm² dans une solution classique de Watts additionnée de butyne-2 diol-1.4.

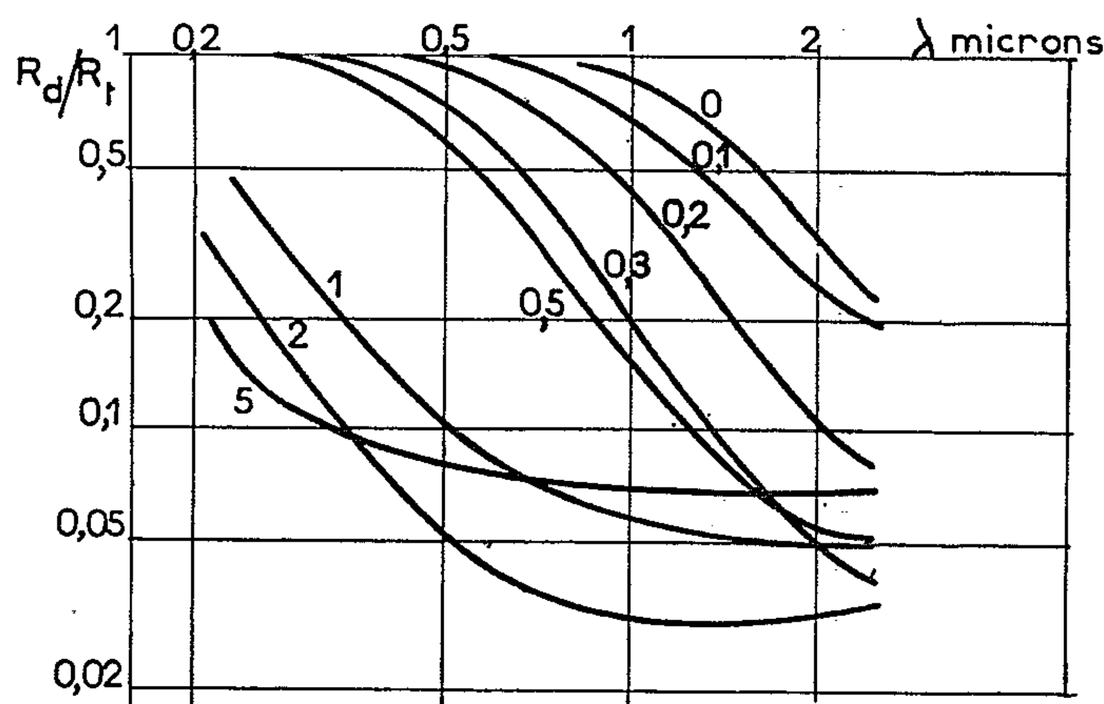


Fig. 1. — Facteur de réflexion diffuse R_d rapporté au facteur de réflexion globale R_t pour des dépôts de nickel obtenus en solution de Watts additionnée de butyne-2 diol-1.4. Chaque courbe est caractérisée par la concentration en millimoles par litre.

La figure 1 donne, en coordonnées logarithmiques, les variations de R_d/R_t en fonction de la longueur d'onde λ. On constate que généralement ce rapport augmente quand λ décroît. Cependant, avec les échantillons préparés dans des solutions relativement concentrées en butyne-2 diol-1.4, le rapport R_d/R_t varie peu dans l'infrarouge, ce qui pourrait s'expliquer par des défauts macroscopiques ([4]). Dans le domaine de longueurs d'onde que nous étudions, R_d/R_t atteint l'unité lorsque les échantillons sont obtenus avec les solutions peu concentrées en adjuvant (0,5 mmol/l ou moins) et l'égalité des facteurs R_d et R_t apparaît à des longueurs d'onde d'autant plus grandes que la concentration est moins élevée.

Quelle que soit la concentration, les tronçons de courbes relatifs aux valeurs de R_d/R_t comprises entre 0,15 et 0,40 sont approximativement des droites parallèles correspondant à une relation de la forme

$$\frac{R_d}{R_t} = \frac{A^2}{\lambda^2}. \qquad (1)$$

Si l'on admet que les dénivellations z de la surface sont réparties par rapport à une valeur moyenne suivant une loi de Laplace-Gauss de variance σ^2, et que la surface possède certaines propriétés statistiques supplémentaires [([4]), ([5]), ([6])], on montre que si R_d/R_t n'est pas trop élevé la relation (1) est vérifiée en égalant A^2 à $(4\pi\sigma)^2$. On peut alors donner pour chaque concentration de l'adjuvant une valeur de σ (tableau) qui pourrait, avec les hypothèses précédemment admises, représenter la dénivellation quadratique moyenne de la surface par rapport à un plan moyen.

C (mmol/l).	σ (Å).	e_m (Å).	$\frac{e_m}{2\sigma}$.	P (%).
0	950	> 2900	–	–
0,1	650	> 2 900	–	–
0,2	500	1 700	1,7	91
0,3	360	1 400	1,95	95
0,5	300	1 000	1,65	90
1	110	550	2,5	99
2	80	400	2,5	99
5	75	350	2,35	98

Nous avons cherché à comparer le paramètre σ et l'amplitude maximale e_m du microprofil déterminée par interférométrie différentielle à deux ondes polarisées ([1]) (la mesure de cette grandeur est possible quand e_m n'excède pas 2 900 Å).

Le rapport $e_m/2\sigma$ est moins élevé (tableau) avec les dépôts correspondants aux concentrations d'adjuvant égales à 0,2, 0,3 et 0,5 mmol/l qu'avec ceux qui correspondent à des concentrations plus élevées. L'examen au microscope électronique de répliques de carbone suggère une interprétation de ce résultat. En effet, lorsqu'on ajoute à la solution de Watts des quantités croissantes de butyne-2 diol-1.4, on constate que les aspé-

rités de la surface conservent le même aspect, mais que leurs hauteurs prennent des valeurs de plus en plus dispersées. Ceci est plus facilement visible quand on passe par exemple d'un dépôt obtenu à partir d'une solution de Watts sans adjuvant (*fig.* 2 *a*) à un dépôt correspondant à 0,2 mmol/l d'adjuvant (*fig.* 2 *b*). Cette évolution conservant le même

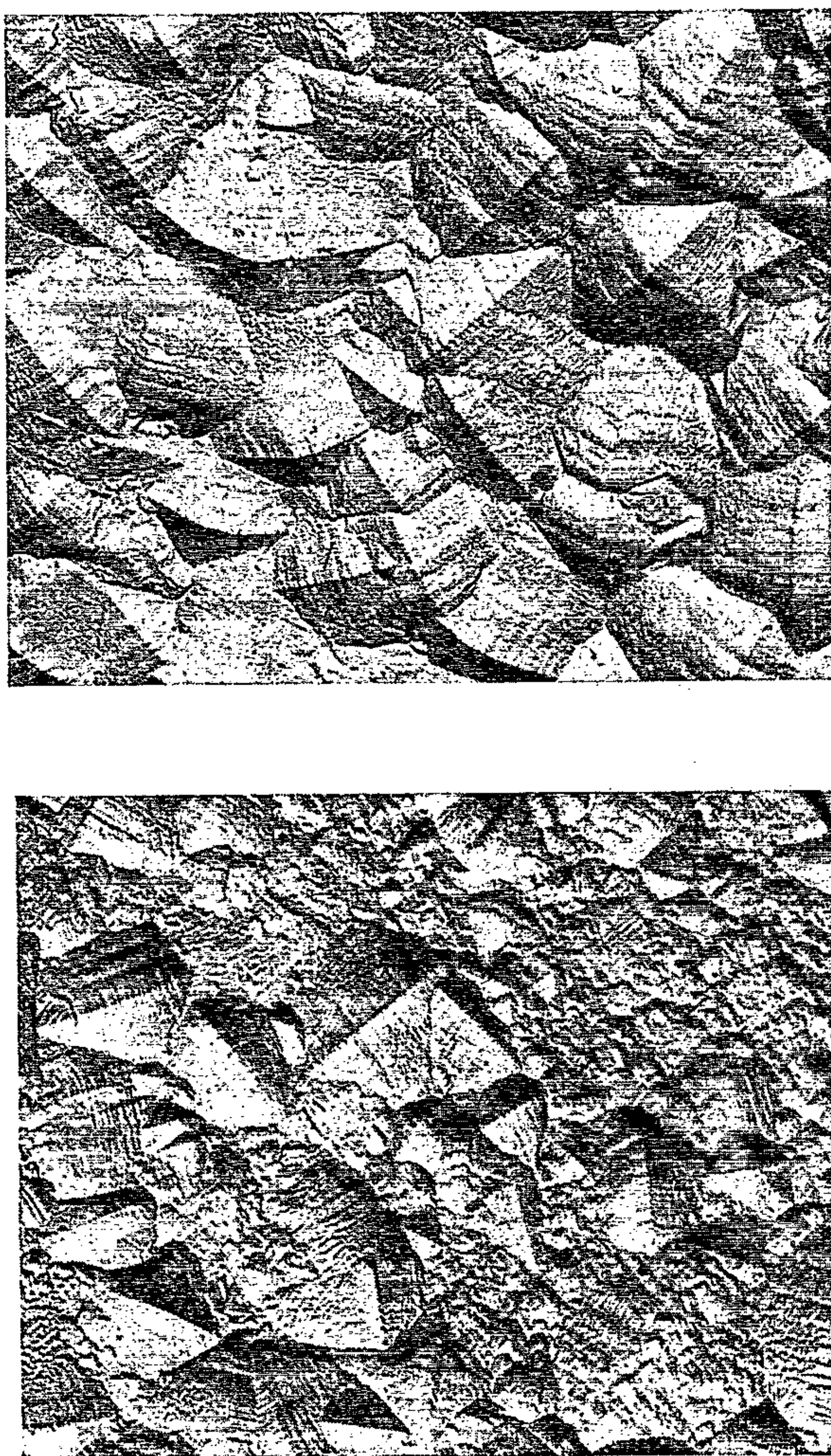


Fig. 2. — Micrographies électroniques de dépôts électrolytiques de nickel (G × 10 000) obtenus avec : *a*. une solution de Watts classique; J = 3 A/dm²; *b*. une solution de Watts additionnée de 0,2 mmol/l de butyne-2 diol-1.4; J = 3 A/dm².

caractère pour les concentrations plus élevées ([2]), on conçoit alors que la dénivellation quadratique moyenne σ diminue plus vite que e_m, paramètre lié à la taille des aspérités les plus hautes qui subsistent.

Les valeurs du rapport $e_m/2\sigma$ permettent de calculer, toujours dans l'hypothèse où les dénivellations z sont réparties suivant une loi de Laplace-Gauss, la probabilité P d'avoir z compris entre $-e_m/2$ et $+e_m/2$.

On trouve toujours une valeur de P supérieure à 90 % (tableau). Une description statistique moins schématique de la surface améliorerait ce résultat ([4]), mais celui-ci est suffisant pour nous autoriser à relier les mesures des facteurs de réflexion à l'étude du microprofil par interférométrie différentielle.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) M. FROMENT et R. WIART, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 481.
([2]) M. FROMENT, *Journal de Microscopie*, n° 1, 1964.
([3]) I. EPELBOIN, M. FROMENT et R. WIART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4021.
([4]) J. O. PORTEUS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 1394.
([5]) H. DAVIES, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, (London), part. IV, 101, 1954, p. 209.
([6]) H. E. BENNET et J. O. PORTEUS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 123.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

RADIOCHIMIE. — *Étude de la radiolyse de la pyridine à l'état liquide.* Note (*) de Mlle **Françoise Antoine**, présentée par M. Georges Champetier.

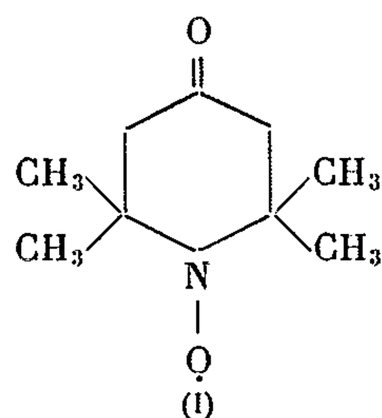
Étude de l'action des rayons γ du ^{60}Co sur la pyridine pure à température ordinaire en l'absence d'air. Pour déterminer le rendement radicalaire global G (— R) = 3,3, on a utilisé deux nouveaux intercepteurs : le triacétone-amine-nitroxyde et le ditertiobutylnitroxyde, dont on a pu démontrer l'efficacité. Les principaux produits de la radiolyse sont : un polymère (G_{pol} = 3,8), le α, α-dipyridyle ($G_{\alpha,\alpha\text{-dip}}$ = 1,1), l'hydrogène (G_{H_2} = 0,025), les hydrocarbures gazeux (G_{C_2} = 0,045), l'acide cyanhydrique (G_{HCN} = 0,020).

Notre travail porte sur l'étude de l'action des rayons γ sur la pyridine pure en phase liquide. Nous nous sommes proposée un double but :

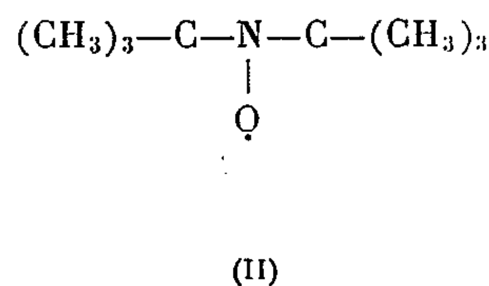
— déterminer le rendement radicalaire par l'emploi d'intercepteurs appropriés. Nous avons utilisé pour cela deux nouveaux radicaux libres stables;

— identifier les produits de radiolyse et étudier leur formation en fonction de la dose d'irradiation.

1. Détermination du rendement radicalaire. — Tous les intercepteurs communément employés (D. P. P. H., $FeCl_3$, I_2, anthracène, etc.) afin de déterminer le rendement en radicaux libres lors de l'irradiation des composés organiques se sont révélés inutilisables dans le cas de la pyridine. Nous avons donc tenté d'utiliser comme intercepteurs deux nouveaux radicaux libres stables : le triacétone-aminenitroxyde (I) et le ditertiobutylnitroxyde (II) [1].



(I)



(II)

Nous avons irradié avec les rayons γ du ^{60}Co les radicaux (I) et (II) en solution dans le benzène, le cyclohexane et la pyridine, à la température ordinaire en l'absence d'air. La consommation du radical a été suivie par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique [2]. Les résultats sont résumés dans le tableau I, lequel contient aussi, pour le cyclohexane et le benzène, les résultats obtenus avec d'autres intercepteurs. On voit que, pour ces deux composés, l'accord est satisfaisant.

TABLEAU I.

Valeur des rendements radicalaires et des rendements en polymère.

G (— R) représente le nombre de radicaux disparus pour 100 eV absorbés, G_{pol} représente le nombre de molécules de substance décomposées pour former le polymère par 100 eV absorbés.

Solvant.	G (— R). Radical I.	Radical II.	D. P. P. H.	I_2.	G_{pol}.
Cyclohexane.........	5,8 ± 1,1	5,65 ± 1,1	6,5 [3]	6,4 [4]	–
Benzène........... ..	0,60 ± 0,12	0,97 ± 0,20	0,7 [3]	0,5 [3]	1 [5]
Pyridine............	3,45 ± 0,60	3,15 ± 0,60	–	–	3,8

Nous pouvons donc admettre pour rendement radicalaire de la pyridine une valeur moyenne de 3,3 ± 0,6, indiquant que la pyridine est moins stable vis-à-vis du rayonnement que le benzène. Cette conclusion est confirmée par les rendements en polymère figurant dans la dernière colonne du tableau I et par les rendements radicalaires obtenus en phase solide : $G_R = 0,2$ pour le benzène [6] et $G_R = 0,7$ pour la pyridine [7].

2. ÉTUDE DES PRODUITS DE RADIOLYSE. — Les principaux composés dont nous avons observé la formation sont un polymère et des produits gazeux tels que l'hydrogène, l'acétylène et l'acide cyanhydrique.

a. Polymère. — Lorsqu'on évapore à sec la pyridine irradiée, il reste un polymère brun. Il semble que le polymère ne soit pas composé d'une seule substance mais de plusieurs. Nous avons déterminé le poids moléculaire moyen du polymère par cryoscopie dans l'acide acétique. Nous avons trouvé un poids moléculaire égal à 150, indiquant que ce polymère est formé en majeure partie d'un mélange de dimères (le poids moléculaire du dipyridyle étant égal à 156).

b. Dipyridyles. — Nous avons pu identifier dans le polymère le α, α-dipyridyle. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les autres dimères. La quantité de α, α-dipyridyle (mesurée par spectrophotométrie) croît linéairement avec la dose. On obtient un rendement $G_{\alpha,\alpha\text{-dipy}} = 1,1$.

c. Produits gazeux. — *Hydrogène :* L'étude quantitative du dégagement d'hydrogène a été faite au moyen d'une jauge Toepler et d'un four à palladium. La quantité d'hydrogène croît linéairement avec la dose, le rendement étant $G_{H_2} = 0,025$.

— *Hydrocarbures gazeux :* Nous avons mesuré la quantité de gaz volatils à — 78°C et non volatils à — 196°C. Le rendement initial de formation de ces gaz [identifiés par chromatographie gazeuse comme étant un mélange d'acétylène (en majeure partie), d'éthylène et d'éthane] est $G_{C_2} = 0,045$.

— *Acide cyanhydrique :* Nous avons étudié quantitativement la formation d'acide cyanhydrique par la méthode de Fisher et Brown [8]. Le rendement initial extrapolé en est $G_{HCN} = 0,020$.

En conclusion, la pyridine semble plus sensible aux rayonnements γ que le benzène. Donc l'introduction d'un hétéroatome dans le noyau aromatique semblerait diminuer sa radiorésistance. D'autre part, la présence de faibles quantités d'acétylène et d'acide cyanhydrique indiquerait une rupture du cycle peu importante.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Ces deux radicaux, dont l'emploi nous a été suggéré par M. G. Berthier, ont été mis à notre disposition par M. le Professeur A. Rassat au Laboratoire de Chimie organique physique du C. E. N. de Grenoble.

(2) M. J. Roncin a bien voulu effectuer ces mesures.

(3) L. Bouby, *Thèse*, Paris, 1963.

(4) J. Grosmangin, *Vth World Petrol Congr. Proc. Symp. Appl. Atomic Energy*, Rogers Kellog, N. Y., 1959, p. 85.

(5) C. E. Klots et R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1615.

(6) V. V. Voedovski et Yn. Molin, *Rad. Res.*, 17, 1962, p. 366.

(7) V. A. Sharpatyi, S. A. Safarov et K. G. Ianova, *Dokl.*, 147, 1962, p. 863.

(8) F. B. Fisher et J. S. Brown, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1440.

(*Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Spirales de croissance de sulfure de fer.* Note (*)
de M. **François Jamin-Changeart** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude micrographique a été réalisée sur les deux couches de sulfure de fer formées lors de la sulfuration du fer par des mélanges dilués d'hydrogène sulfuré. Des spirales de croissance ont été observées sur la face supérieure de la couche interne. Elles permettent peut-être de préciser le mécanisme de formation de cette couche.

Nous avons déjà signalé ([1]) que la couche externe de sulfure de fer, située au contact du mélange gazeux, possède une structure compacte à gros grains. Examinée au microscope optique, cette pellicule présente sur sa face supérieure un faciès généralement simple (*fig.* 1) et une quantité notable de figures de croissance liées à la nature cristallographique du sulfure : hexagones multiples présentant souvent des marches suivant des directions cristallographiques parallèles; structure en feuillets avec croissance privilégiée suivant les plans (10.2) et (11.0). En outre, sur des échantillons fortement sulfurés peuvent se former des figures d'attaque (*fig.* 2), analogues à celles observées par Votava ([2]) sur le sulfure de cadmium. Cependant, elles semblent ici réparties au hasard révélant une distribution homogène des dislocations.

La couche interne de sulfure située au contact du métal a, au contraire, une structure fine et poreuse. Elle est séparée de la précédente par de



Fig. 1. — Aspect de la face supérieure de la pellicule externe à gros grains de sulfure de fer formée au cours de la sulfuration de fer en milieu H_2S/argon (G × 250).

nombreuses fissures longitudinales. Ces dernières semblent dues à des tensions qui sont une des principales causes du décollement très facile de la couche externe. La face inférieure de la pellicule externe ainsi

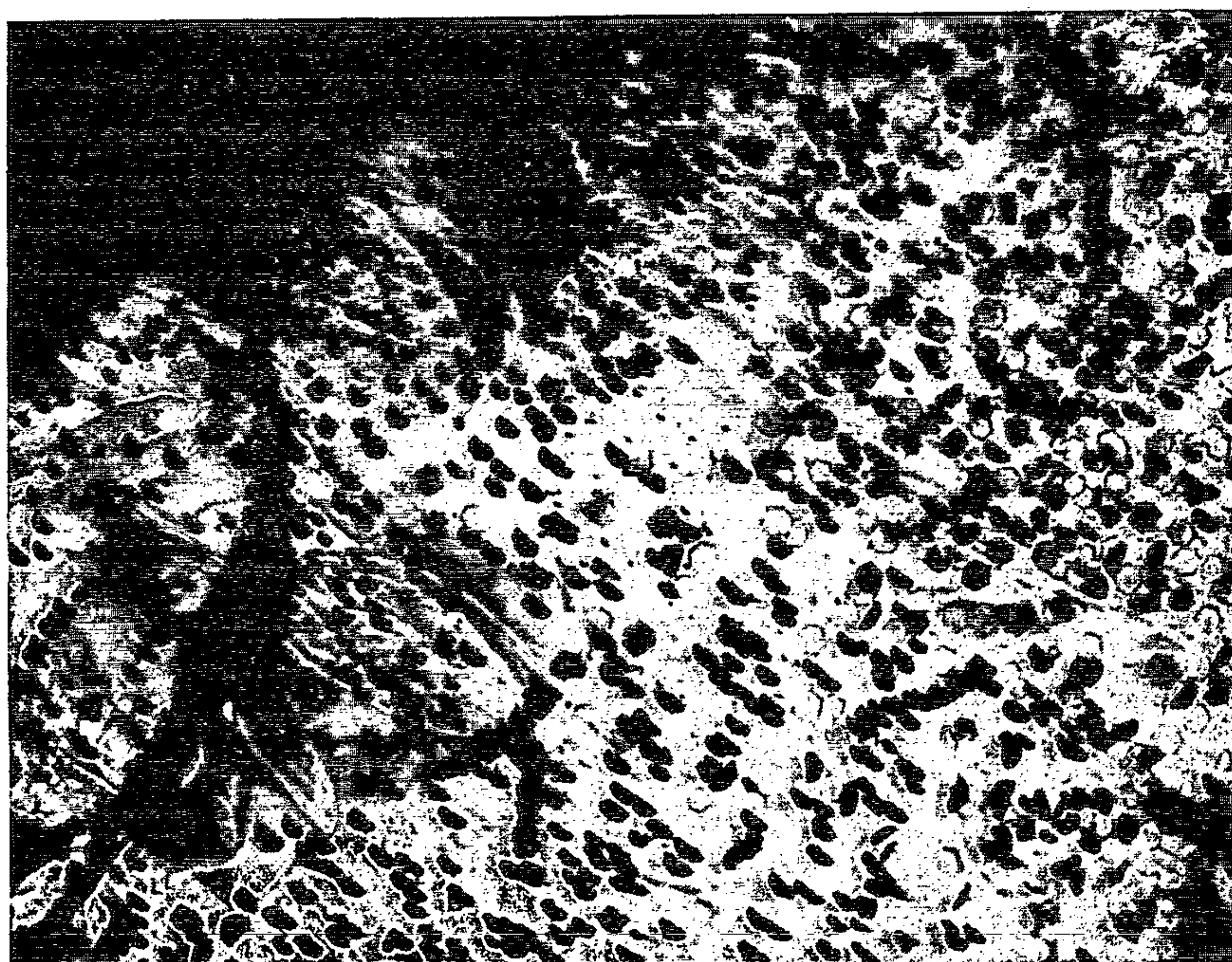


Fig. 2. — Figures d'attaque observées sur le sulfure de fer (G × 260).

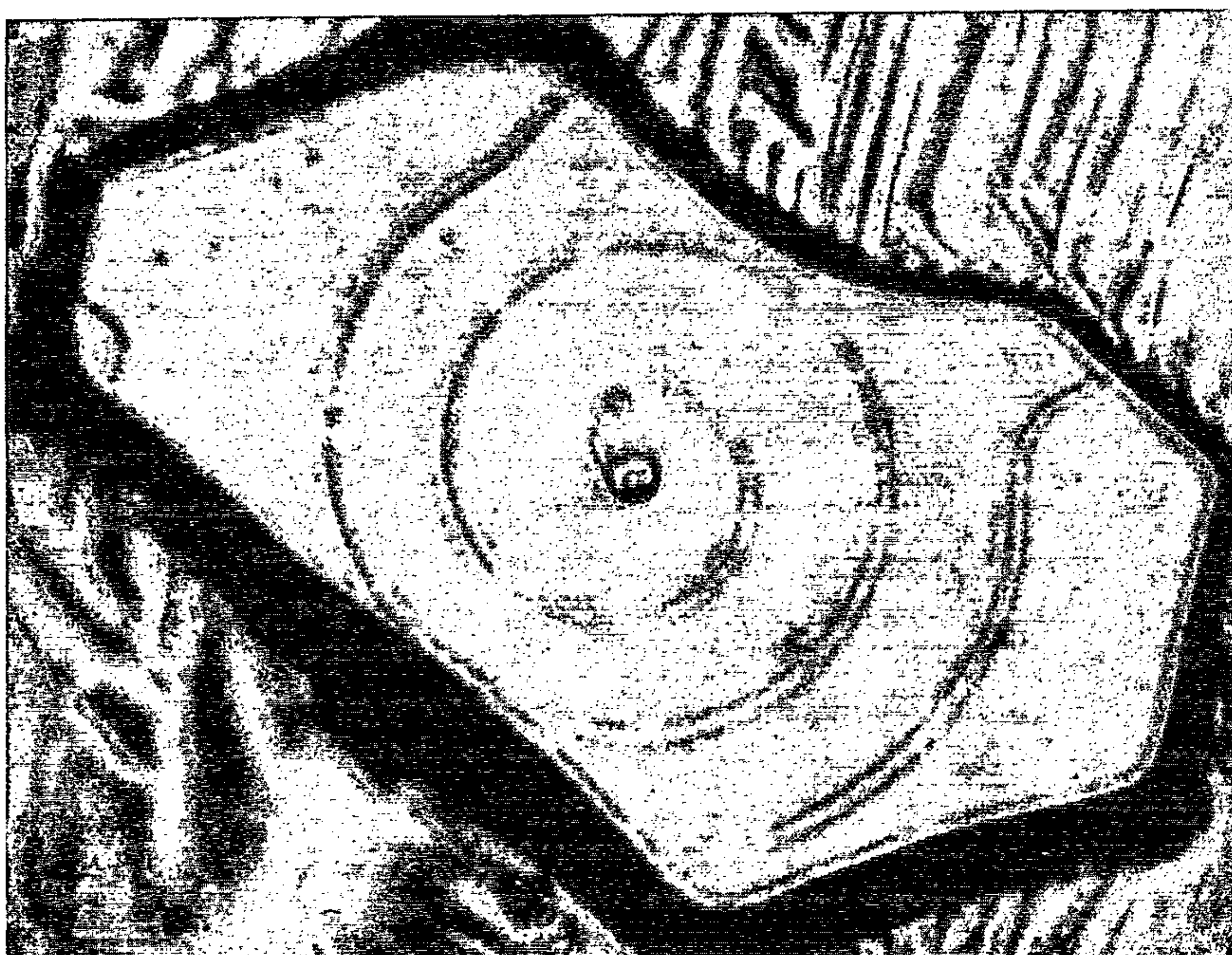


Fig. 3. — Spirale de croissance simple et circulaire (G × 2 000).

détachée constitue une réplique de la face supérieure de la couche interne. On y observe un enchevêtrement de petits cristaux ayant des arêtes plus

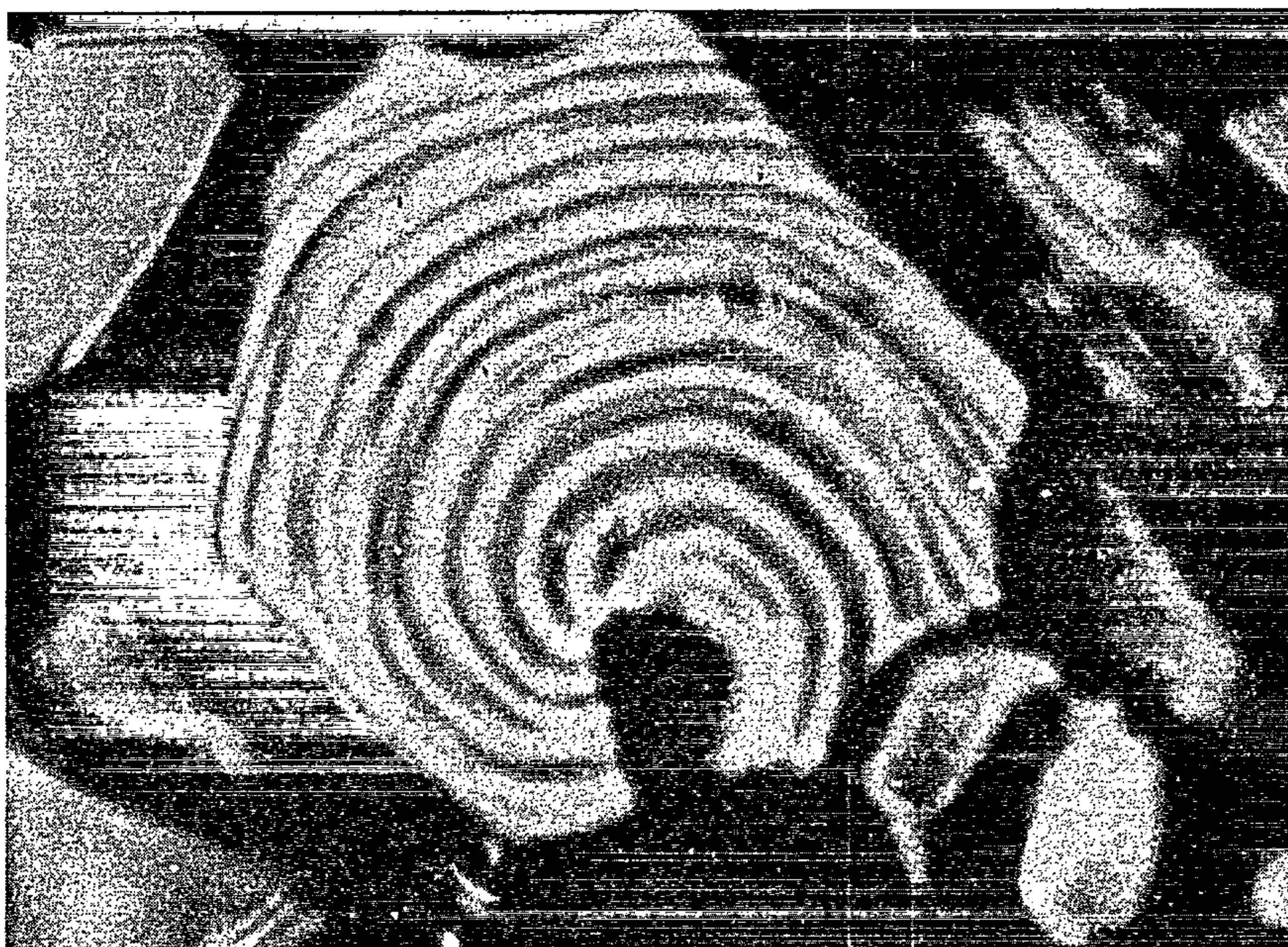


Fig. 4. — Spirales multiples se développant autour du point d'émergence de dislocations de même signe (G × 600).

ou moins bien formées. Ils sont prismatiques ou hexagonaux, sans toutefois qu'on puisse aisément y discerner une relation, soit avec le fer sous-



Fig. 5. — Spirales de croissance à pans hexagonaux (G × 1000).

jacent, soit avec la couche externe de sulfure. On y constate aussi la présence de figures de croissance hexagonales analogues à celles signalées sur la face supérieure de la couche externe. De plus, des spirales de croissance ont été observées. Celles-ci indiquent l'existence d'une sulfuration ménagée. La formation de ces spirales, liée à la présence de dislocations, semble assez générale dans la croissance des cristaux minéraux [(2), (6), (7)].

Les spirales observées sont circulaires ou à pans hexagonaux simples ou multiples. La hauteur du pas de ces spirales n'a pas été mesurée avec précision mais elle est très supérieure à celle de la maille du sulfure FeS (*fig.* 3, 4 et 5). Il y a donc, sur la couche interne, germination et croissance. Ainsi, l'origine de la formation de cette pellicule ne serait pas l'unique diffusion des ions fer vers l'interface (la migration en sens inverse des ions sulfure semble extrêmement faible [(3), (8)]) mais serait due à un apport gazeux au voisinage des fissures. Or, l'apport direct d'hydrogène sulfuré par les fissures semble incompatible avec, d'une part, la morphologie de la couche externe qui reste compacte et exempte de profondes fissures transversales, et d'autre part, avec l'épaisseur quasi constante de la couche interne tout au long de la surface du métal.

Il semble plutôt qu'on puisse envisager avec Mrowec et coll. [(3), (4), (5)] un apport de vapeur de soufre dû à une dissociation partielle du sulfure au voisinage des fissures, qui serait alors responsable de la création à vitesse très lente des figures de croissance et des spirales de croissance observées sur la couche interne.

(*) Séance du 27 avril 1964.

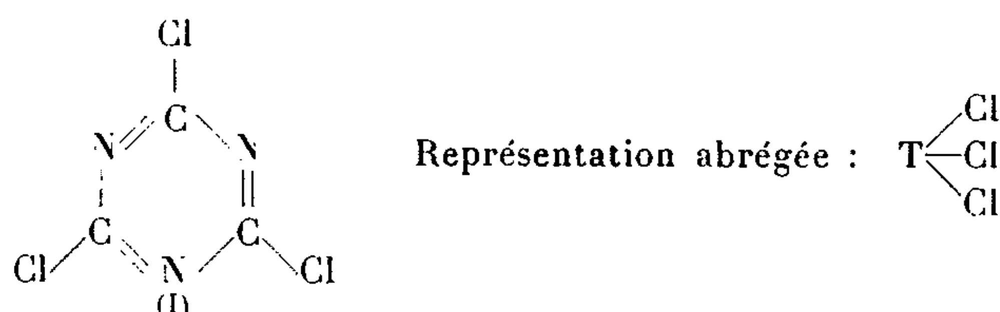
(1) F. JAMIN-CHANGEART et Mme S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3007.
(2) E. VOTAVA, *Z. Naturforschung*, 13 *a*, 1958, p. 542-544.
(3) S. MROWEC, *Archiwum Technictwa*, 6, 1961, p. 60-80.
(4) L. CZERSKI, S. MROWEC et T. WERBER, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 274.
(5) S. MROWEC et T. WERBER, *Act. Met.*, 7, 1959, p. 696 et 8, 1960, p. 819.
(6) A. F. SEAGER, *Nature*, London, 170, 1952, p. 425.
(7) G. A. WOLFF et J. J. FRAWLEY et J. R. HIETANEN, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 22-27.
(8) R. A. MEUSSNER et C. E. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 1957, p. 79-85.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

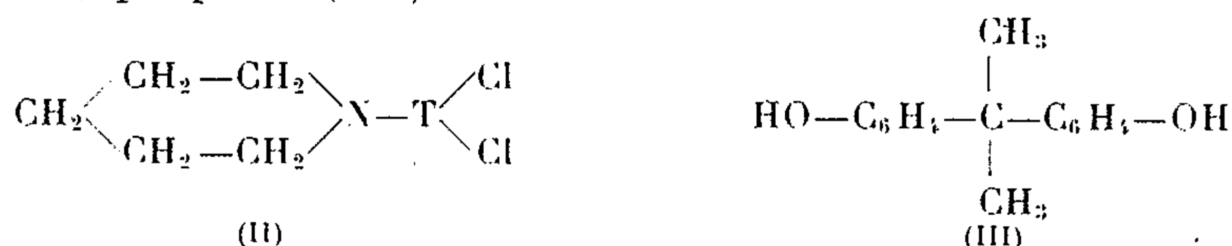
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polycondensation linéaire d'un dérivé cyclotriazinique et d'un bis-phénol.* Note (*) de MM. **Roland Audebert** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une structure macromoléculaire linéaire contenant des segments cyclotriaziniques a été préparée en condensant la dichloro-2.4, pipéridinyl-6, cyclotriazine-1.3.5, et le *p*, *p'*-dihydroxydiphényl-2.2', propane (bisphénol-A). Ses propriétés sont décrites.

1. *Introduction.* — Le chlorure de cyanuryle (I) réagit par ses trois atomes de chlore avec de nombreux composés AH dont la structure présente un hydrogène mobile comme les amines, les phénols, les alcools, les thiols [1]



La cinétique de ces réactions est fortement influencée par la température et le pH en sorte qu'il est possible, en contrôlant ces facteurs, d'obtenir des dérivés partiellement substitués du type TCl_2A et $TClA_2$. Les composés de formule TCl_2A peuvent être ultérieurement utilisés comme réactifs difonctionnels et polycondensés avec des bis-phénols. Nous nous limiterons, dans ce qui va suivre, à décrire la polycondensation de la dichloro-2.4, pipéridinyl-6, cyclotriazine-1.3.5 (II) avec le *p*, *p'*-dihydroxydiphényl-2.2', propane (III) :



2. *Préparation de la dichloro-*2.4, *pipéridinyl-*6, *cyclotriazine-*1.3.5 (II). — En solution acétonique, le chlorure de cyanuryle (I) réagit sur la pipéridine en présence de carbonate de sodium solide. A 0°C la réaction se limite à une monosubstitution.

Dans un ballon à trois cols de 1500 ml on dissout 92 g de (I) (0,5 mole) dans 700 ml d'acétone rectifiée. On disperse dans le mélange 53 g (0,5 mole) de carbonate de sodium anhydre finement broyé. Après avoir refroidi à — 5°C on ajoute lentement, en agitant énergiquement, une solution froide (0°C) contenant 42,6 g (0,5 mole) de pipéridine dans 100 ml d'acétone. L'ensemble est maintenu à 0°C grâce à une réfrigération extérieure pendant tout le temps que dure l'addition (1 h environ). Après 2 h de contact supplémentaires à froid, on laisse revenir à température ambiante.

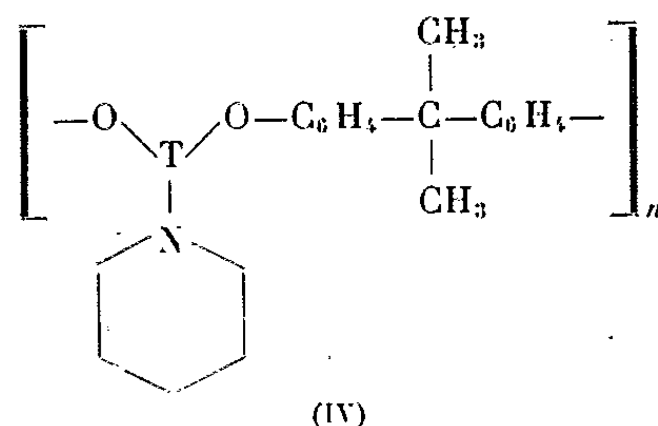
Les sels minéraux solides sont éliminés par filtration et l'acétone est chassée par distillation. On obtient un résidu solide brun clair qui est purifié par sublimation et recristallisé trois fois dans l'hexane. On recueille finalement 51 g (Rdt 44 %) d'un solide blanc fondant à 92°C dont la formule correspond à (II).

Analyse : $C_8H_{10}N_4Cl_2$, calculé %, C 41,22; H 4,32; N 24,04; Cl 30,42; trouvé %, C 41,64; H 4,45; N 24,04; Cl 30,44.

3. *Polycondensation.* — Les atomes de chlore portés par (II) sont trop peu réactifs pour permettre une polycondensation interfaciale et nos essais dans ce sens ont échoué.

Par réaction à l'état fondu, entre 150 et 280°C, poursuivie sous azote pendant 8 h nous n'avons pu préparer que des produits de poids moléculaire peu élevé.

Au contraire, des résultats intéressants ont été obtenus en opérant en solution. Les échantillons les plus polycondensés correspondent à des réactions effectuées en utilisant comme solvant la décaline et comme accepteur d'acide chlorhydrique le carbonate de sodium anhydre. Ces produits correspondent à la structure macromoléculaire (IV)



(IV)

Dans un erlenmeyer de 100 ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'une agitation magnétique, on mélange 1,1656 g de (II) (5.10^{-3} mole), 1,1414 g de (III) (5.10^{-3} mole), 4 g de carbonate de sodium anhydre (4.10^{-2} mole environ) finement broyé et 50 ml de décaline rectifiée sèche et désoxygénée. L'ensemble est chauffé, sous azote, jusqu'à douce ébullition du solvant. Après 90 h de reflux, le polymère précipite. Il est isolé par filtration et purifié, par lavage à l'acétone puis à l'eau distillée, jusqu'à élimination totale des réactifs non condensés et des sels minéraux. On obtient ainsi 1,4 g du polymère (IV) (Rdt 72 %).

4. *Caractéristiques du polycondensat.* — Le polycondensat ainsi obtenu est un solide blanc qui correspond à la formule (IV).

Analyse : $[—C_{23}H_{24}O_2N_4—]_n$, calculé %, C 71,11; H 6,23; O 8,24; N 14,42; trouvé %, C 70,80; H 6,33; O 7,96; N 14,56.

Il se ramollit vers 250°C et fond, sous azote, entre 280 et 285°C. Son spectre infrarouge confirme l'absence de toute absorption importante caractéristique des oscillateurs O—H et C—Cl.

Ce produit est soluble dans l'acétophénone, le nitrobenzène, la pyridine, le chlorobenzène, les acides sulfurique, formique et chloracétiques, l'aniline, l'alcool benzylique, le métacrésol, le sulfure de carbone, le chloroforme, la N-méthylpyrrolidone. Une solution chloroformique concentrée permet de préparer un film par évaporation.

La viscosité intrinsèque de l'échantillon dont la préparation est décrite, mesurée après dissolution dans le métacrésol est égale à $74\ cm^3.g^{-1}$.

Nous avons pu doser les fonctions terminales de cet enchaînement. Les hydroxyles phénoliques l'ont été par conductimétrie (titrage par addition d'une solution alcoolique de soude à une solution du polymère dans le nitrobenzène). Le chlore a été évalué par potentiométrie après minéralisation. Les résultats conduisent à une masse moléculaire moyenne en nombre voisine de 15 000.

L'examen radiocristallographique révèle une structure très ordonnée.

Le comportement thermogravimétrique sous vide (10^{-3} mm de mercure) met en évidence un début de décomposition thermique vers 340°C.

(*) Séance du 13 avril 1964.

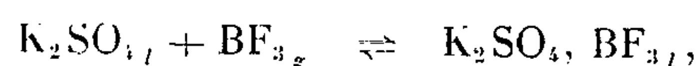
(1) E. M. Smolin et L. Rapoport, *S-Triazines and Derivatives*, Coll. A. Weissberger : *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience Publishers Inc., New-York, Londres, 1959, p. 53-62.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique industrielle,*
Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Méthode pour la détermination directe des isostères d'adsorption. Exemple de l'adsorption de l'anhydride carbonique sur l'oxyde de nickel.* Note (*) de MM. **Pierre Barret**, **André Cointot** et **Jean-Pierre Budelot**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode mise au point pour l'étude à composition constante des équilibres d'un système divariant formé par un constituant gazeux et une phase condensée comprenant deux constituants est appliquée à la détermination directe des isostères d'adsorption. L'exemple étudié est celui de l'adsorption de CO_2 sur l'oxyde NiO.

Dans une Note précédente [1] nous avions décrit une méthode originale pour étudier les états d'équilibre à composition de la phase condensée constante d'un système divariant formé par un gaz et une phase condensée comprenant deux constituants. Nous avions appliqué cette méthode à l'étude de la réaction



$$K_2SO_{4\,l} + BF_{3\,g} \rightleftarrows K_2SO_4,\ BF_{3\,l},$$

dans lequel K_2SO_4 se dissout dans K_2SO_4, BF_3 fondu.

Nous nous proposons de montrer que notre méthode, légèrement modifiée pour la rendre différentielle, peut être appliquée à la détermination directe des isostères d'adsorption, aussi bien d'ailleurs en adsorption physique qu'en chimisorption, les deux domaines propres à ces deux types d'adsorption pouvant être alors bien délimités. Nous avons choisi comme exemple, l'adsorption de l'anhydride carbonique sur l'oxyde de nickel.

Si l'on considère en effet n moles de gaz parfait occupant un volume V dans une enceinte qui contient également la phase condensée susceptible de fixer ou de libérer réversiblement ce gaz, en supposant la totalité de la paroi de l'enceinte à la même température, la variation de pression sous l'influence de l'élévation de la température et de la dissociation de la phase condensée s'écrira

$$(1)\qquad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T dn + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n dT.$$

Si la température est reliée au temps par une relation linéaire telle que $dT = a\,dt$, on tire de ces équations l'expression

$$(2)\qquad \frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{1}{a}\,\frac{RT}{V}\,\frac{dn}{dt}.$$

Nous pouvons prendre la quantité dn/dt pour exprimer la vitesse de réaction.

Notre méthode est fondée sur la constatation tirée de la relation (2) d'après laquelle, si l'on enregistre la pression P du système en fonction de la température T à partir d'un point différent d'un point d'équilibre,

la pente de cette courbe dP/dT tend vers la pente P/T d'une courbe de variation thermique de la pression à volume et à nombre de moles de gaz constants, lorsque la vitesse de la réaction tend vers zéro, qu'il s'agisse d'un équilibre stable ou d'un équilibre métastable.

L'expression (2) précédente se complique, mais les conclusions restent les mêmes, si l'on ne peut négliger par rapport à V le volume v_0 du tube de raccordement et du manomètre qui restent à la température T_0, tandis que la cellule de mesure, dans laquelle le gaz occupe le volume V, est portée à la température T_0. En effet le calcul donne alors l'expression

$$(3)\qquad \frac{dP}{dT}-\frac{nRV}{T^2\left(\frac{V}{T}+\frac{v_0}{T_0}\right)^2}=\frac{1}{a}\,\frac{R}{\left(\frac{V}{T}+\frac{v_0}{T_0}\right)}\,\frac{dn}{dt},$$

dans laquelle le terme $nRV/\{T^2[(V/T)+(v_0/T_0)]^2\}$ est encore la pente de la courbe de variation thermique de la pression à volume constant.

Dans l'application pratique de la méthode qui consiste à identifier un point d'équilibre par l'égalité des pentes au point P, T de la courbe expérimentale $P = f(T)$ et de la courbe de variation thermique à volume constant correspondant au même nombre de moles, on n'éprouve pas de difficultés lorsqu'il s'agit de basses pressions dans un domaine assez étroit, par exemple entre 5 et 50 mm de mercure, car la pente des courbes de compression thermique reste faible et varie peu dans le domaine considéré.

Il n'en est plus de même si le domaine de pression étudié est large, s'étendant par exemple entre quelques millimètres de mercure et une atmosphère et ce sera notamment le cas pour les applications à l'étude des isostères d'adsorption.

Mais si la méthode est rendue différentielle, on peut espérer annuler dans tout le domaine de pression, les pentes des courbes de variation thermique de la pression à volume constant. Il convient pour cela que les volumes offerts au gaz dans les cellules en opposition sur les deux branches du manomètre différentiel soient aussi exactement égaux que possible, ce qu'on peut réaliser par l'addition de billes de verre. Dans ces conditions, la partie de la courbe enregistrée correspondant à l'équilibre est toujours de pente approximativement nulle. Pour rester sur la même isostère, il importe, comme le veut le principe de la méthode lorsqu'on l'utilise pour l'étude d'un équilibre à composition de la phase condensée constante, que la variation de pression ΔP à la formation soit compensée par une égale variation de pression $\Delta P'$ à la dissociation (*fig.* 1). En répétant ainsi plusieurs fois l'expérience en montée linéaire lente de température, on détermine une courbe d'équilibre (P, T) à masse constante.

Résultats expérimentaux. — Pour vérifier la validité de l'application de notre méthode au tracé direct des isostères d'adsorption, nous avons

étudié l'adsorption de CO_2 sur l'oxyde NiO. Pour définir la quantité de CO_2 adsorbée, nous utilisons le coefficient de recouvrement $\theta = v/v_M$, où v_M est le volume d'une couche monomoléculaire. v_M est déterminée

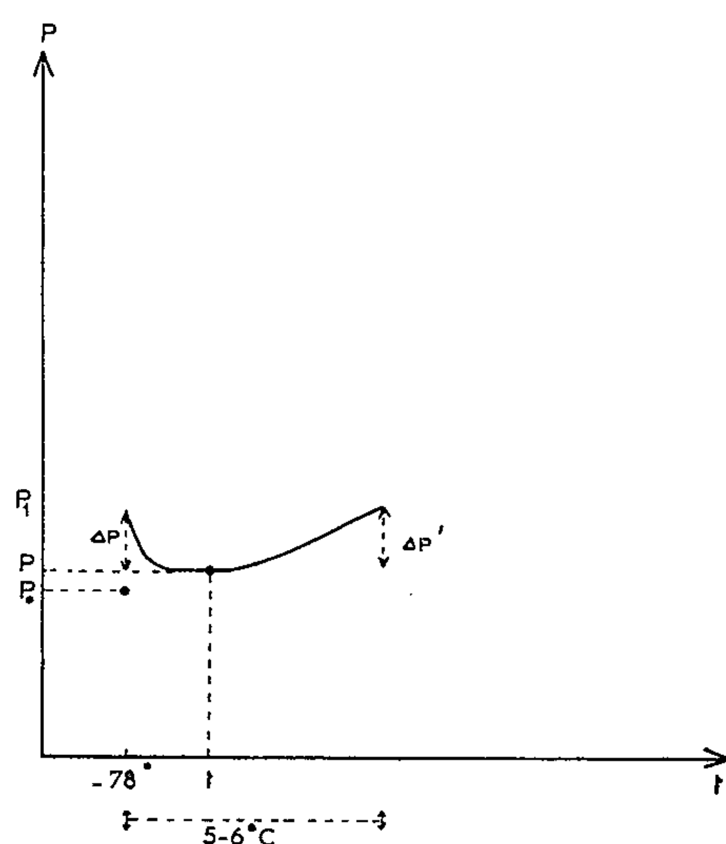


Fig. 1.

à partir de l'isotherme à —78°C du fait que la pente de la droite $P/[v(P_0 - P)] = f(P/P_0)$ est égale à $1/v_M$, P_0 étant la pression de vapeur saturante de CO_2 à —78°C.

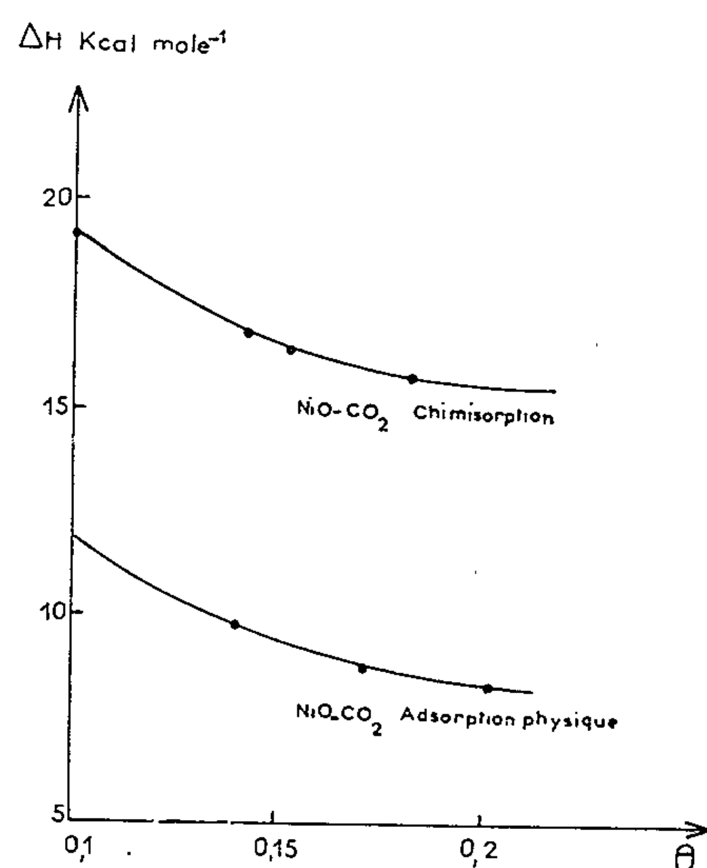


Fig. 2.

Dans le domaine de température compris entre —78 et —20°C, nous avons pu tracer la famille de courbes isostères, correspondant à une série de valeurs constantes de θ, comprise entre $\theta = 0{,}05$ et $\theta = 0{,}2$. Ces courbes se transforment en un ensemble de droites dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$ d'où l'on peut tirer les enthalpies isostériques d'adsorption. Dans

l'intervalle ci-dessus indiqué pour θ, ΔH_{298° varie de $16,8 \pm 0,5$ à $8,5 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1} (*fig.* 2).

Dans le domaine de température compris entre 25 et 95°C, nous avons obtenu une famille d'isostères de chimisorption pour des recouvrements compris entre $\theta = 0,08$ et $\theta = 0,17$. A partir des droites correspondantes dans le diagramme $\log_{10} P = f(1/T)$, on obtient les enthalpies isostériques de chimisorption qui varient dans l'intervalle indiqué, de $19 \pm 0,5$ à $16 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1} (*fig.* 2).

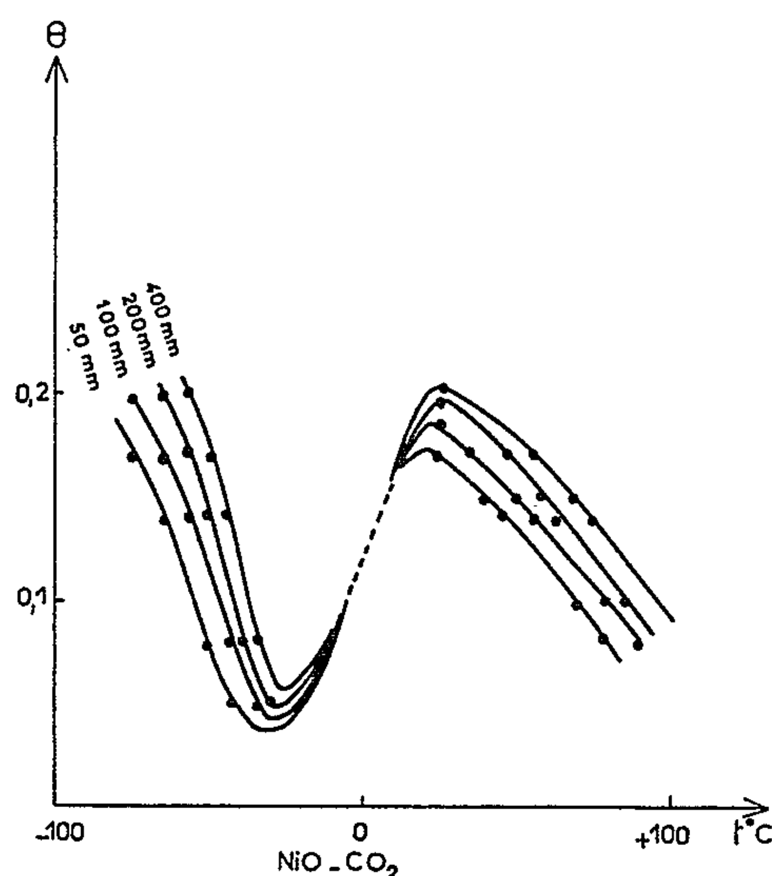


Fig. 3.

A partir du réseau complet d'isostères entre —78 et +90°C, nous avons tracé les isobares d'adsorption $\theta = f(T)$ (*fig.* 3). Ces courbes permettent de préciser les positions relatives des domaines de température dans lequel l'adsorption de CO_2 sur l'oxyde NiO peut être considérée comme physique ou chimique.

Ces deux domaines sont donc caractérisés par des chaleurs isostériques d'adsorption nettement différentes. Ces résultats paraissent illustrer la validité de l'application de notre méthode à la détermination directe des isostères d'adsorption et par suite à celle des grandeurs thermodynamiques qui leur sont liées.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) P. Barret et A. Cointot, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 3549.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Détermination expérimentale de quelques anisotropies optiques de liaisons atomiques.* Note (*) de MM. **Ander Unanué**, **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Les anisotropies optiques des liaisons atomiques C—H, C—C, C=C, C≡C ont été déterminées par diffusion Rayleigh dépolarisée. Deux exemples d'utilisation de ces anisotropies optiques pour résoudre des problèmes de chimie structurale sont donnés.

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de déterminer les anisotropies optiques de liaisons atomiques par mesure de la diffusion Rayleigh dépolarisée [1]. Soit une liaison A—B admettant une symétrie de révolution. Rappelons qu'on appelle par définition anisotropie optique de la liaison A—B l'expression

$$\gamma^2_{A-B} = (\alpha_{\parallel}^{A-B} - \alpha_{\perp}^{A-B})^2, \quad \text{avec} \quad \gamma_{A-B} = \alpha_{\parallel}^{A-B} - \alpha_{\perp}^{A-B},$$

où $\alpha_{\parallel}^{A-B}$ et $\alpha_{\perp}^{A-B}$ sont les polarisabilités optiques principales parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la liaison A—B.

On peut considérer que l'anisotropie optique moléculaire γ^2 d'une molécule quelconque est une simple combinaison des anisotropies optiques de toutes les liaisons qu'elle contient [[1], [2]]. La mesure des anisotropies optiques γ^2 d'un certain nombre de molécules bien choisies doit permettre de calculer les anisotropies optiques des liaisons atomiques courantes. Nous avons choisi pour commencer les molécules suivantes : les butènes-2 cis et trans et le tétraméthyléthylène. Nous avons admis en première approximation que toutes les liaisons présentes dans ces molécules, C—H, C—C et C=C, admettent une symétrie de révolution. Cette hypothèse peut sembler douteuse dans le cas de la double liaison éthylénique. Mais lors d'une étude analogue, plusieurs auteurs [3] ont montré expérimentalement que les deux polarisabilités optiques principales perpendiculairement à la liaison C=C sont pratiquement identiques. Dans ces conditions, on calcule aisément les anisotropies optiques moléculaires des trois composés éthyléniques précédents à partir des anisotropies optiques des liaisons C—C (γ_C), C—H (γ_H) et C=C ($\gamma_=$)

$$(1) \qquad \gamma^2_{\text{cis-butène}-2} = \gamma^2_= + \frac{7}{4}\gamma^2_C - \frac{\gamma_=\gamma_C}{2},$$

$$(2) \qquad \gamma^2_{\text{trans-butène}-2} = \gamma^2_{\text{cis-butène}-2} + \frac{9}{4}\Gamma^2, \qquad \text{avec} \quad \Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H.$$

Dans ces deux composés, les angles de valence des atomes de carbone trigonaux sont supposés égaux à 120°, comme dans l'éthylène [4]. Ce même angle de valence serait seulement de 111° dans le tétraméthyléthylène

en phase vapeur [5]. Les expressions de γ^2 diffèrent suivant la valeur de cet angle :

$$(3)\quad \gamma^2_{\text{tétraméthyléthylène}} = \gamma^2_{=} + 7(\gamma_C - \gamma_H)^2 - (\gamma_C - \gamma_H)\gamma_{=} \quad (\widehat{C{=}C{-}CH_3} = 120^\circ)$$

$$(4)\quad = \gamma^2_{=} + 10,75(\gamma_C - \gamma_H)^2 - 2,5(\gamma_C - \gamma_H)\gamma_{=} \quad (\widehat{C{=}C{-}CH_3} = 111^\circ).$$

Les équations (1), (2), (3) ou (4) sont indépendantes, il est donc possible de calculer séparément γ_C, γ_H et $\gamma_{=}$.

Les anisotropies optiques moléculaires de ces trois composés liquides ont été mesurées par diffusion Rayleigh dépolarisée. Les points d'ébullition des deux premiers étant de l'ordre de 0°C, ils ont été tout d'abord liquéfiés à — 20°C, puis étudiés en cellules scellées à température ordinaire. Les valeurs expérimentales sont les suivantes :

$$\gamma^2_{\text{cis-butène-2}} = 10,6\ \text{Å}^6;\qquad \gamma^2_{\text{trans-butène-2}} = 12,8\ \text{Å}^6;\qquad \gamma^2_{\text{tétraméthyléthylène}} = 15,8\ \text{Å}^6.$$

On peut se demander si ces valeurs sont directement comparables, l'environnement de chaque molécule n'étant pas le même dans les trois cas [6]. Nous avons pu mesurer l'anisotropie optique moléculaire de deux composés analogues, le dichloro-1.2 éthylène *cis* et *trans*, à l'état liquide et en solution dans le tétrachlorure de carbone. A la précision des mesures, les valeurs expérimentales sont égales (19 et 18,8 Å^6 pour le *cis*; 37 et 36 Å^6 pour le *trans*). On peut donc supposer que les valeurs précédentes de γ^2 sont celles qu'on trouverait également pour les butènes en solution dans le tétrachlorure de carbone.

La comparaison directe des anisotropies optiques des butènes-2, *cis* et *trans*, permet de calculer Γ

$$\Gamma = 0,99 \pm 0,10\ \text{Å}^3.$$

Ce résultat est en accord avec celui trouvé précédemment dans les alcanes normaux [7] : $0,90 \pm 0,01\ \text{Å}^3$. Une légère augmentation dans le cas des butènes s'expliquerait d'ailleurs par une action de la double liaison C=C sur les liaisons adjacentes C—C et C—H. Les équations (3) et (4), combinées aux équations (1) et (2), conduisent à des valeurs pratiquement identiques des anisotropies optiques de liaisons (*voir* tableau I). La mesure des modules de réfraction moléculaire de ces liaisons permet de calculer séparément leurs polarisabilités optiques principales [[8], [1]].

Connaissant γ_C et γ_H, la mesure de l'anisotropie optique moléculaire du butyne-2 suffit pour calculer l'anisotropie optique $\gamma_{\equiv}$ de la triple liaison C≡C. En effet, le calcul conduit à l'expression suivante :

$$\gamma^2_{\text{butyne-2}} = [\gamma_{\equiv} + 2(\gamma_C - \gamma_H)]^2.$$

L'anisotropie optique moléculaire du butyne-2 liquide à température ordinaire est de 23,40 Å^6, d'où $\gamma_{\equiv} = 2,44\ \text{Å}^3$. On voit que la triple liaison C≡C est nettement moins anisotrope que la double liaison C=C.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu dans l'étude du stilbène et du tolane. L'anisotropie optique moléculaire du stilbène *trans* en solution dans le tétrachlorure de carbone (715 Å^6) est supérieure à celle du tolane étudié dans les mêmes conditions (645 Å^6).

TABLEAU I.

Liaison.	γ_{AB} (Å^3).	$\bar{\alpha}_{AB}$ (Å^3).	$\alpha_{\parallel}^{A-B}$ (Å^3).	$\alpha_{\perp}^{AB}$ (Å^3).	$\frac{\alpha_{\parallel}^{A-B}}{\alpha_{\perp}^{A-B}}$.
C—H	0,22	0,665	0,81	0,59	1,37
C—C	1,42	0,513	1,46	0,04	36
C=C	3,04	1,682	3,69	0,66	5,53
C≡C	2,44	2,51	4,14	1,70	2,43

Longueur d'onde de la lumière incidente : 5 461 Å ; constante absolue de Lord Rayleigh du benzène : $16{,}3.10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$.

On peut montrer sur deux exemples simples l'intérêt qu'il y a à connaître les anisotropies optiques des liaisons. Le butadiène est une molécule plane. Si l'on admet qu'une liaison C—C est simple et les deux autres doubles, identiques à celle du butène, on calcule facilement l'anisotropie optique moléculaire du butadiène

$$\gamma^2_{\text{butadiène}} = 4\,\gamma^2_{=} + \gamma^2_{C} + 18\,\gamma^2_{H} - \frac{1}{2}\gamma_{=}\gamma_{C} - 3\,\gamma_{=}\gamma_{H} + 3\,\gamma_{C}\gamma_{H} = 36\ \text{Å}^6.$$

La mesure de l'intensité diffusée à température ordinaire par du butadiène en cellule scellée conduit à une valeur de γ^2 de 48 Å^2. L'exaltation de γ^2 traduit l'existence de la délocalisation électronique des électrons π sur tout le squelette carboné.

Certains auteurs ([9]) se sont demandé si la molécule d'isoprène était plane. On peut calculer l'anisotropie optique moléculaire de l'isoprène à partir de celle du butadiène, de γ_C et de γ_H. La valeur calculée de $\gamma^2_{\text{isoprène}}$ est de 50 Å^6, tandis que la valeur expérimentale, pour l'isoprène liquide, est de 46 ± 2 Å^6. Cette légère différence significative est en faveur d'un faible écart à la coplanéité du squelette carboné de la molécule ([9]).

La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de γ^2 constitue donc une méthode intéressante d'étude des problèmes de chimie structurale.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4054; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(2) R. P. SMITH et E. M. MORTENSEN, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 714; 32, 1960, p. 502; R. S. STEIN, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1193.

(3) M. F. VUKS, *Opt. Spektroskopiya*, 8, 1960, p. 460; C. G. LE FÈVRE, R. J. W. LE FÈVRE, B. P. RAO et R. BRAMLEY, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1183.

(4) E. H. EYSTER, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 580; W. S. GALLOWAY et E. F. BARKER, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 88.

(5) L. PAULING et L. O. BROCKWAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1223.

(6) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4054.

(7) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(8) C. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 863.

(9) P. A. AKISHIN et L. V. VILKOV, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, suppl. B II, 1962, p. 19.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,
351, cours de la Libération, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Mesure précise de la maille du bromure de potassium.* Note (*) de Mlle **Anne De Cugnac** et M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs attribuées à la maille du bromure de potassium sont très disparates (6,591 à 6,603 Å) et il a paru nécessaire de reconsidérer cette question.
Des mesures très précises ont été effectuées avec un spectrodiffractomètre Berthold, employé soit en symétrie, soit avec un étalon interne. En utilisant toutes les raies de diffraction (jusqu'à la 822 dont l'angle de Bragg est de 82°), on obtient pour la maille du bromure de potassium à 25°C la valeur $a = 6,5982 \pm 0,0002$ Å. Quelques clichés Debye-Scherrer confirment ce résultat.

1. *Introduction.* — Les travaux de Bragg [(1), (2)] et Davey (3) ont montré que le bromure de potassium, comme la plupart des halogénures alcalins, cristallise dans le système cubique à faces centrées (groupe spatial O_5^h). Malheureusement, les auteurs qui, de 1920 à 1963 ont mesuré avec précision (4) les paramètres de BrK par diffraction X ou par pycnométrie indiquent des valeurs très disparates, comprises entre 6,591 et 6,603 Å, avec une moyenne de 6,598 Å.

Ayant besoin, pour une étude en cours, de connaître cette maille avec une précision supérieure au millième d'angström, on a effectué une série de diagrammes à haut pouvoir de résolution sur des échantillons de BrK pur.

2. *Nature de l'échantillon.* — Afin d'éviter toute erreur due aux impuretés de l'échantillon, les mesures ont porté sur deux spécimens de BrK « R. P. » Prolabo (l'un étant utilisé tel quel, l'autre ayant été purifié par recristallisation) dont l'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Élément dosé (%).	BrK Prolabo.	BrK purifié.
I^-	Absence	Absence
Cl^-	0,015	0,015
Na^+	0,006	0,004
H^+	0,0001	0,0001
Pb	0,0006	0,0003
Cu	Absence	Absence
Fe	»	»

3. *Mode opératoire.* — L'échantillon étudié est placé sur le spectrodiffractomètre Berthold, dans une enceinte thermorégulée à 25 ± 0°,2.

Dans certains cas, l'échantillon est un mélange de BrK et de poudre d'argent servant d'étalon interne, la maille de l'argent étant connue avec une très bonne précision (4,0861 ± 0,0001 Å) la mesure des angles de diffraction de l'argent fournit une courbe d'étalonnage de l'appareil.

Dans d'autres cas, l'échantillon ne contenant pas d'argent, on fait parcourir au compteur un angle compris entre + 50° θ et — 50° θ sans interruption, en passant par 90° θ. C'est l'utilisation en symétrie qui supprime le décalage du zéro de l'appareil.

En outre, à titre de contrôle on a effectué quelques clichés de Debye-Scherrer en chambre cylindrique.

Enfin, dans tous les cas, la méthode d'extrapolation de Nelson et Riley ([5]) permet d'éliminer des dépouillements les erreurs dues, soit à un léger décentrement de l'échantillon, soit à l'imprécision possible de l'étalonnage.

La radiation utilisée est la K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1{,}540\,50$ Å).

4. *Résultats.* — Les résultats obtenus selon les trois méthodes d'analyse aux rayons X indiquées plus haut sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Diffractométrie		Cliché
	avec étalon.	en symétrie.	Debye-Scherrer.
a(Å) moyen	6,5983	6,5980	6,598 ± 0,0005
Nombre d'essais	8	4	3
σ(Å) $\times 10^4$	1,5	2	–

On voit que les trois valeurs obtenues sont concordantes, les écarts observés n'excédant pas les incertitudes expérimentales.

Le bromure de potassium étant assez hygroscopique, on s'est assuré que le degré d'humidité de l'enceinte où est placé l'échantillon, n'influe pas sur la maille (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

	Air ambiant.	Air humide.	Air sec.
a(Å) moyen	6,5983	6,5982	6,5981
Nombre d'essais	8	1	3
σ(Å) $\times 10^4$	1,5	–	1

Les deux échantillons de BrK étudiés fournissent des valeurs moyennes identiques, aux erreurs d'expériences près, soit 6,5984 pour l'échantillon non purifié et 6,5982 pour celui qui a subi une recristallisation, prouvant ainsi que la teneur en impuretés est suffisamment faible pour ne pas apporter de perturbation notable de la maille.

La valeur moyenne calculée en tenant seulement compte des mesures par diffractométrie, notablement plus précises est

$$a = 6{,}5982 \pm 0{,}0002 \text{ Å}.$$

5. *Discussion.* — Les travaux antérieurs dont nous avons pu connaître les conditions expérimentales [([6]) à ([15])] fournissent un ensemble de valeurs de répartition sensiblement gaussienne, la moyenne étant 6,598 Å et l'écart type $\sigma = 3.10^{-3}$ Å. Afin d'éliminer les valeurs aberrantes éventuelles, nous avons sélectionné les quatre mesures qui semblaient *a priori* offrir les meilleures garanties de précision en raison de l'appareillage

employé : spectrodiffractomètre [(14), (15)], chambre à focalisation Seeman-Bohlin (8), chambre à grand diamètre (10). Les valeurs correspondantes (tableau III) sont encore assez dispersées (6,596 à 6,6000 Å) et leur moyenne, ainsi que l'écart type, sont identiques à ceux de l'ensemble des mesures, ce qui confirme l'importance de la valeur moyenne.

TABLEAU III.

Auteur...	M. Kantola.	P. Luova.	H. E. Swanson et E. Tatge.	A. Thrier.
Année.....	1947	1962	1953	1962
a.........	6,596	$6,596 \pm 0,001$	$6,6000 \pm 0,0003$	$5,599 \pm 0,001$

Le résultat du présent travail est donc en accord tout à fait satisfaisant avec les mesures antérieures.

Malheureusement notre valeur est incompatible avec la mesure apparemment la plus précise, celle obtenue par Swanson et Tatge (15), l'écart (2.10^{-3} Å) étant nettement supérieur aux incertitudes prévisibles. Ce désaccord n'a pu être expliqué. En effet :

1° L'analyse chimique des échantillons n'a révélé la présence d'aucune impureté en quantité suffisante pour provoquer une telle diminution de maille. Il faudrait, par exemple, 0,33 % de chlore alors qu'on en trouve moins de 0,015 %.

2° Les études diffractométriques effectuées en atmosphère contrôlée ont prouvé que le degré d'humidité n'influe pas sur la maille. Il semble donc peu probable qu'une erreur fortuite se soit glissée dans nos mesures, d'autant plus que :

a. Trois méthodes d'analyse aux rayons X utilisant des appareillages différents ont été appliquées séparément à plusieurs clichés et diagrammes et ont donné des résultats concordants.

b. Nous avons utilisé les trois dernières raies de diffraction (800 à 69° θ, 820 à 74° θ et 822 à 82° θ), pour lesquelles une erreur éventuelle de lecture a une faible répercussion sur la valeur de la maille.

6. *Conclusion*. — La maille de BrK à 25°C peut être prise égale à

$$a = 6,5982 \pm 0,0002 \text{ Å}.$$

Cette valeur est indépendante du degré d'humidité.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) W. L. BRAGG, *Proc. Roy. Soc. London*, A 89, 1913-1914, p. 248 et 468.

(2) W. L. BRAGG et W. H. BRAGG, *X Rays and Crystal Structure*, Bell, London, 1916, p. 110.

(3) W. P. DAVEY, *Phys. Rev.*, 21, 1923, p. 143-161.

(4) On ne parle pas des mesures de Davey (1923) et Wyckoff (1921) qui sont données à 2.10^{-2} Å près.

(5) J. B. NELSON et D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. London*, 57, 1945, p. 160.

(6) L. VEGARD, *Z. Physics*, 5, 1921, p. 16.

([7]) FINCH et FORDHAM, *Proc. Phys. Soc. London*, 48, 1936, p. 85.
([8]) M. KANTOLA, *Valt. Tek. Tutk.* (Julkaisuja), 3, 1947, p. 12.
([9]) M. KANTOLA, *The State Inst for Techn. Research* (Finland), 2, 1947.
([10]) P. LUOVA, Y. ENGBERT et L. HAIKONEN, *Suomen Kemistilehti*, 35 B, 1962, p. 86.
([11]) T. BATUECAS et J. I. FERNANDEZ-ALONZO, *Z. Phys. Chem.*, A, 190, 1942, p. 272.
([12]) R. J. HAVIGURST, E. MACK et F. C. BLAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 29.
([13]) G. WATELLE MARION, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 885.
([14]) H. E. SWANSON et E. TATGE, *N. B. S. Circular* 539, 1, 1953, p. 66.
([15]) A. THRIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 85, 1962, p. 375-393.

(*Laboratoires Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur les relations entre les structures du* V_2O_5 *et du* $V_{12}O_{26}$. Note (*) de M. **Élie Gillis**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le cadre des recherches, effectuées dans ce laboratoire, sur les défauts de réseau, une étude a été entamée sur V_2O_5. Des monocristaux de très haute pureté ont été obtenus par une technique qui sera publiée ultérieurement.

Ces monocristaux libèrent très facilement de l'oxygène et évoluent, en premier lieu, vers un produit monocristallin ayant la composition $V_{12}O_{26}$, pour lequel une structure différente de celle du composé initial a été proposée ([3]). Ce changement de phase s'effectuant donc très graduellement, nous avons été amené à considérer plus en détail le mécanisme possible de cette évolution de la stœchiométrie.

Quelques auteurs ([1]) ont déjà essayé, sans grand succès, de considérer cette transition. En effet, pour réaliser le passage du V_2O_5 ils ont été amenés au déplacement de groupes V_2O d'un plan réticulaire à un autre, ce qui n'est pas très plausible du point de vue énergétique. Nous croyons que cette difficulté provient du fait qu'ils ont fait usage de la structure du V_2O_5 proposée par Ketelaar ([4]) et, dans cette Note, nous voulons montrer qu'il est possible d'arriver, pour ce passage, à un mécanisme beaucoup plus simple en utilisant pour le V_2O_5 le modèle de structure plus raffiné proposé par Bachmann, Ahmed et Barnes ([5]).

Considérons respectivement des projections orthogonales des structures du V_2O_5 et du $V_{12}O_{26}$, la première sur un plan (001) [notation de Bachmann ([5])] (*fig.* 1), la seconde sur un plan (010) [notation d'Aebi ([3])] (*fig.* 2).

Le V_2O_5 est composé de plans, constitués uniquement d'ions d'oxygène, alternant régulièrement avec des plans mixtes vanadium-oxygène.

Si nous supprimons tous les ions d'oxygène, situés dans un plan indiqué par les flèches dans la figure 1, la structure du V_2O_5 s'effondre. Pour que chaque ion de vanadium se retrouve entouré uniquement d'ions d'oxygène en tant que voisins les plus proches, il faut que toute la partie supérieure du réseau se déplace légèrement vis-à-vis de la partie inférieure. De cette façon, on obtient une maille monocline, dont l'angle β, selon Aebi ([3]), est égal à $100^{\circ}\,52'$.

Pour passer du V_2O_5 au $V_{12}O_{26}$, il ne faut supprimer qu'un plan d'oxygène sur trois. On pourrait supposer, que d'autres oxydes du vanadium seraient formés d'une manière analogue en supprimant un plan sur deux ($V_{12}O_{22}$) ou tous (V_2O_3). La présente étude n'a pas été poussée au-delà du composé $V_{12}O_{26}$, mais il faut signaler ici que Kosuge et coll. ([6]) distinguent, par la mesure des susceptibilités magnétiques, un nombre beaucoup plus

grand de phases intermédiaires. La similitude de leurs spectres de diffraction X [2] indique une étroite parenté, qui devient plausible par le mécanisme envisagé : on les réalise en supprimant deux plans sur cinq, etc.

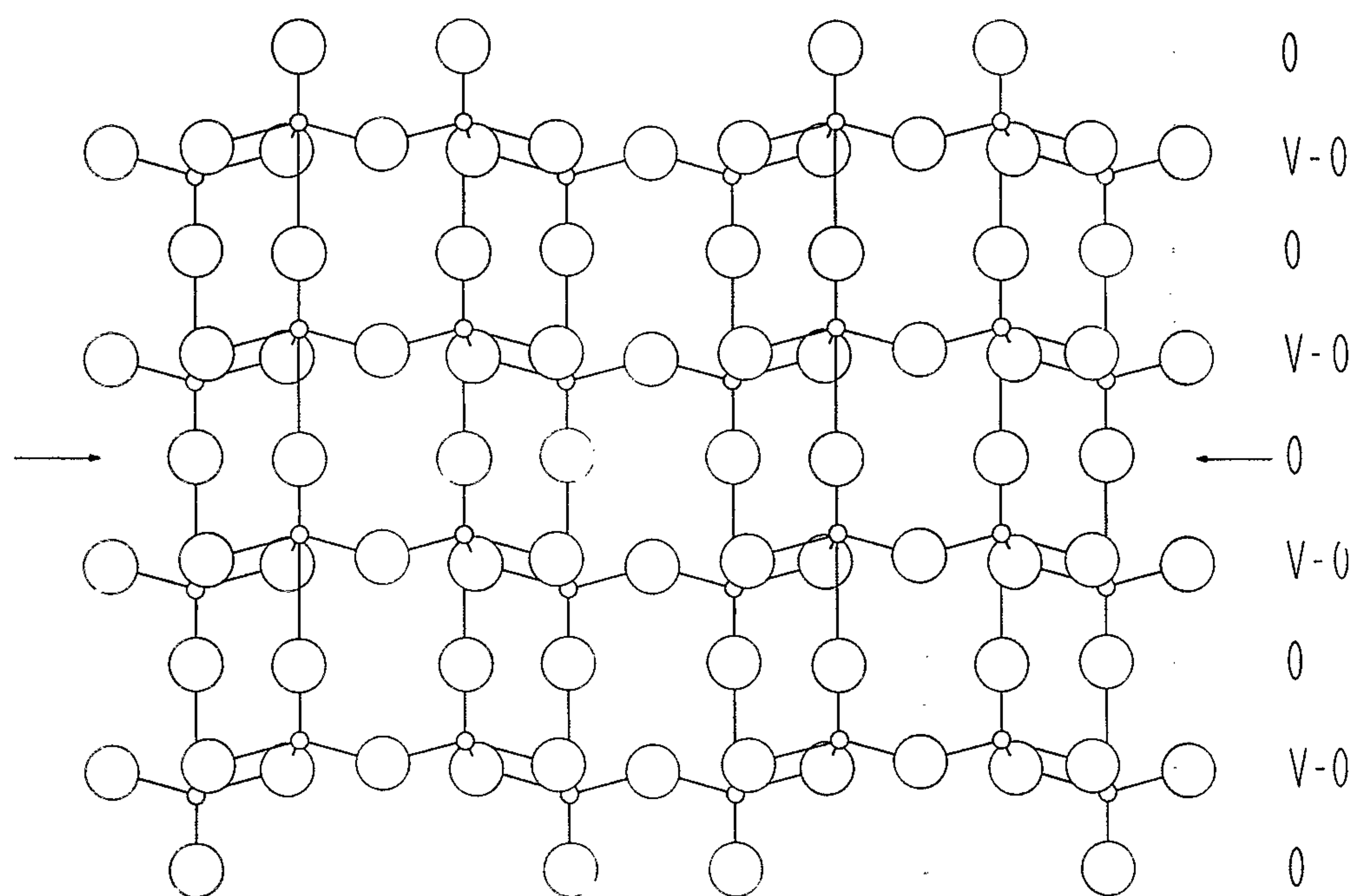


Fig. 1.

Pour que ce mécanisme puisse s'effectuer, il reste évidemment à considérer la possibilité du départ de l'oxygène. Celui-ci peut s'amorcer non seulement à la surface, mais également à l'intérieur du cristal. En effet, le V_2O_5

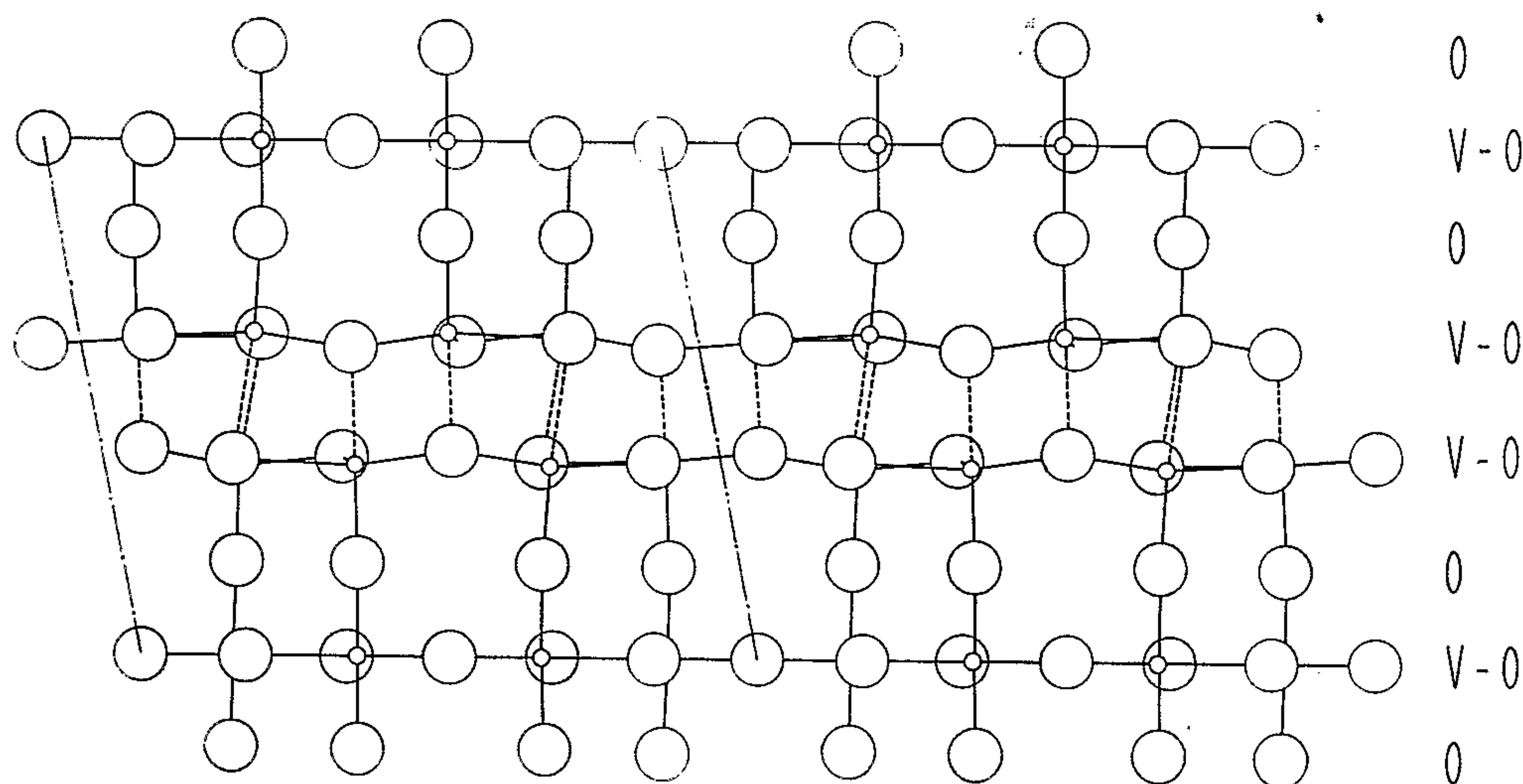


Fig. 2.

contient des « chenaux » ayant les directions [001] et [010] dans la notation de Bachmann ([5]). Leur diamètre effectif est de 2 Å, ce qui est largement suffisant pour la migration de l'oxygène. La formation de lacunes est donc extrêmement facile, et, par un mécanisme bien connu, celles-ci peuvent former des « précipités », donnant lieu à des anneaux de dislocations, qui peuvent ensuite s'élargir par diffusion. Si de telles dislocations en expansion

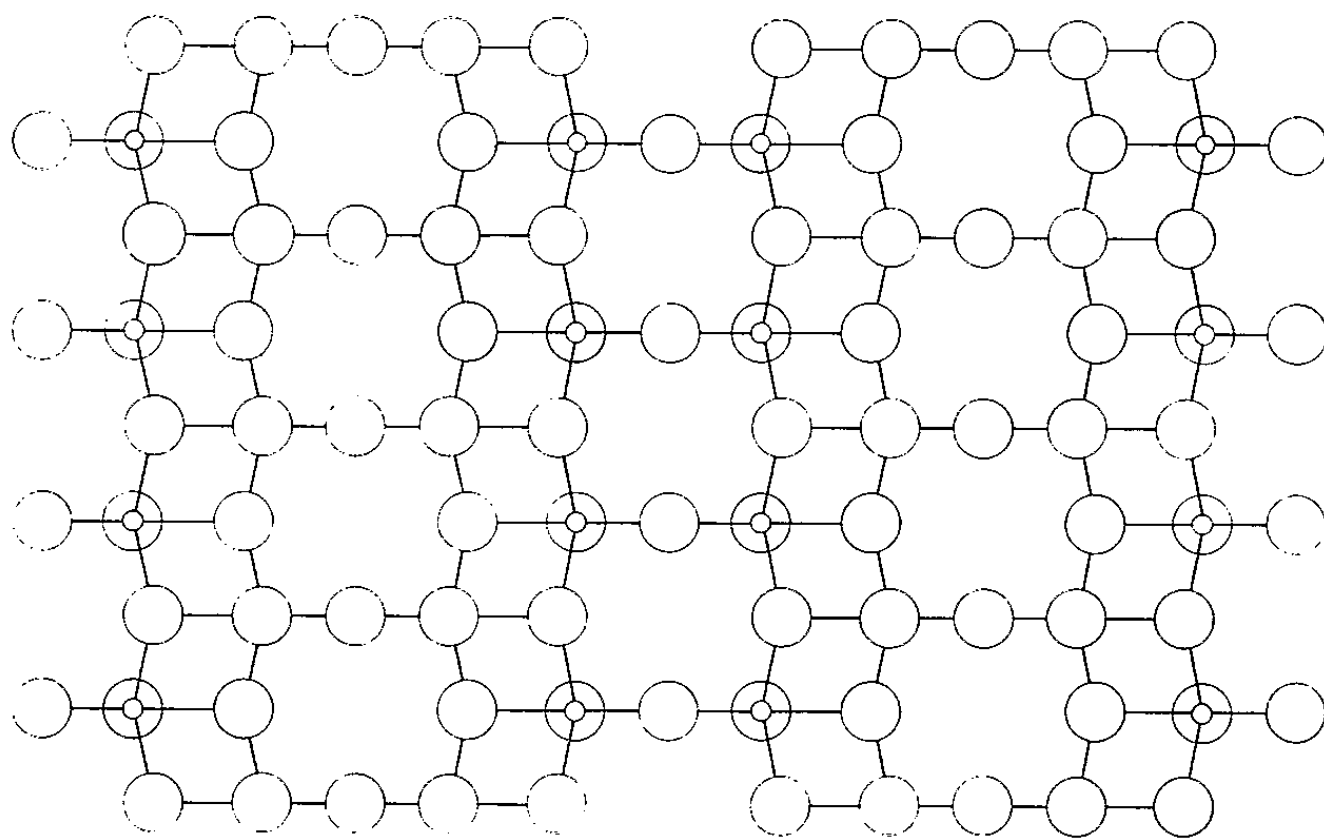


Fig. 3.

existent, elles pourraient être mises en évidence par l'observation de la décomposition thermique du V_2O_5 dans le champ du microscope électronique. Cette technique serait alors analogue à celle adoptée par Forty [(7), (8)] pour la décomposition de I_2Pb. Des études dans cette direction sont en cours.

Signalons encore, que les « chenaux » perpendiculaires aux plans d'oxygène (*fig.* 3) sont complètement bouchés par le passage du V_2O_5 au $V_{12}O_{26}$ (*fig.* 4), tandis que ceux situés dans les plans d'oxygène subsistent

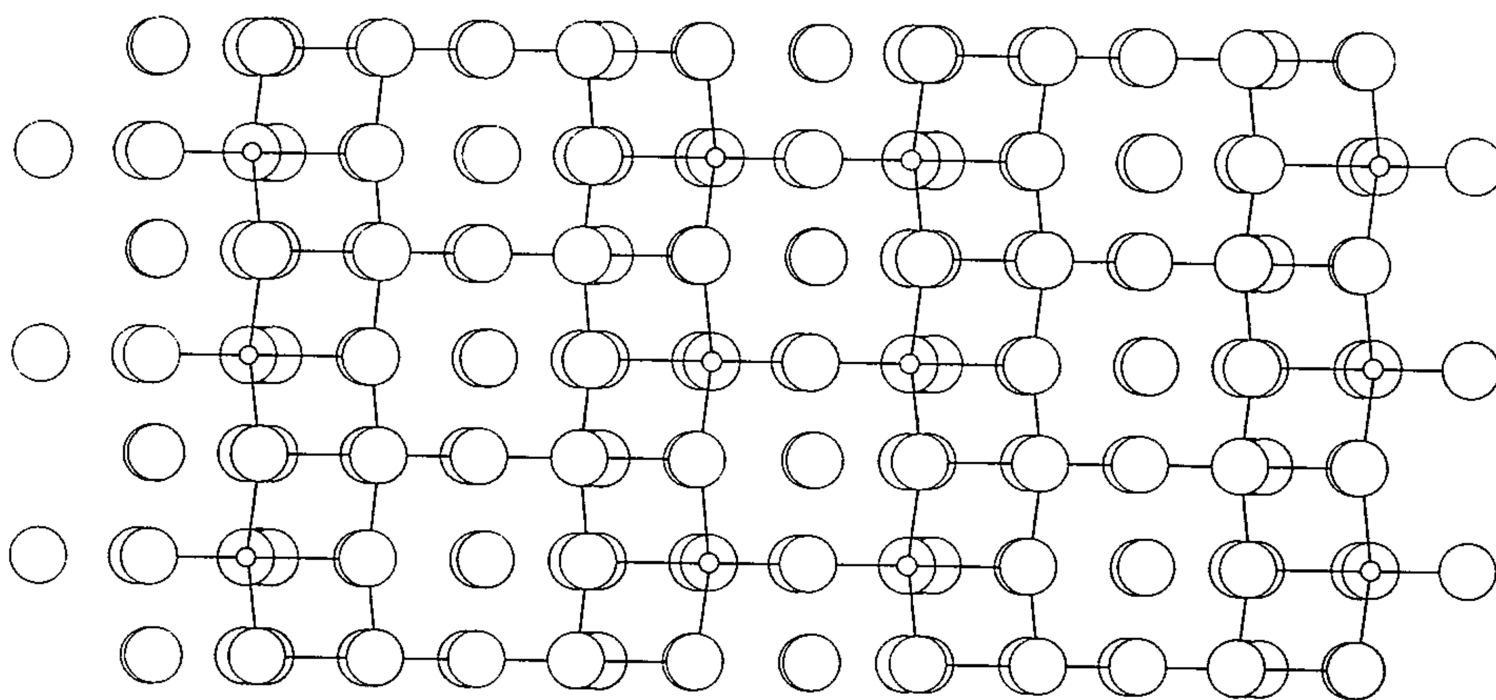


Fig. 4.

et ne sont nullement affectés par la transformation. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'établir si ces « chenaux » sont d'une importance quelconque pour la réactivité des oxydes du vanadium. Comme il est généralement admis que seuls les produits ayant une composition entre V_2O_5 et $V_{12}O_{26}$ sont de bons catalyseurs d'oxydation, cette possibilité n'est nullement exclue et nous espérons être en mesure, par des expériences en cours, de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) G. L. Simard, J. F. Steger, R. J. Arnott et L. A. Siegel, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1424.
(2) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1599.
(3) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
(4) J. A. A. Ketelaar, *Z. Krist.*, 95, 1936, p. 9.
(5) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.
(6) K. Kosuge, T. Takada et S. Kachi, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 318.
(7) A. J. Forty, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 787.
(8) A. J. Forty, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 587 et 895.

(Laboratoire de Cristallographie et d'Études des Solides de l'Université de Gand, Belgique.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage par fluorescence X de faibles teneurs d'arsenic dans des substrats organiques ou minéraux.* Note (*) de M. **Robert Tertian**, Mlle **Christiane Fagot** et M. **Berthold Thiele**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La fluorescence X permet en principe de doser avec sécurité et précision de faibles teneurs d'arsenic dans des substances organiques ou minérales. Le seuil de détection dans les substances organiques est d'environ 1.10^{-6}.

Le dosage sensible et précis par une méthode physique de faibles ou très faibles teneurs d'arsenic dans certaines substances organiques ou minérales présente un intérêt évident, en raison des difficultés rencontrées par l'analyse chimique classique.

Afin d'évaluer les possibilités au moins théoriques de la spectrométrie de fluorescence X en ce domaine, nous avons étudié le dosage de l'arsenic sur des échantillons synthétiques ou étalons, obtenus en incorporant par imprégnation des quantités connues d'arsenic dans divers substrats organiques (amidon, poudre de cheveux) ou minéraux (phosphate tricalcique).

Préparation. — L'amidon choisi est de l'amidon de riz du commerce relativement très pur. La poudre de cheveux a été obtenue en sectionnant par centièmes de millimètre, à l'aide d'un microtome spécial, des mèches de cheveux. Enfin le phosphate tricalcique est le produit « Merck » ($As < 2.10^{-6}$; présence possible de plomb).

La liqueur d'imprégnation est une solution alcoolique d'iodure d'arsenic titrant 0,1608 g d'arsenic par litre. Les poudres imprégnées puis séchées sont enfin pastillées sous une forte pression (2,5 t/cm², 30 s) en disques de 4 mm environ d'épaisseur et de 30 ou 35 mm de diamètre, suivant l'appareil utilisé.

Les compositions réalisées sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Composition des étalons.

Échantillons.	Teneurs en arsenic (1.10^{-6}).							
Amidon	0	–	10	20	40	–	–	200
Cheveux	0	–	10,7	21,4	42,8	–	–	–
$(PO_4)_2Ca_3$	0	5,4	10,7	21,5	53,5	80	107	214,5

Conditions spectrométriques. — L'arsenic est détecté avec une grande sensibilité relative — c'est l'un des éléments les plus favorables à la fluorescence X — sur son spectre K, notamment la raie AsK_α, la plus intense, de longueur d'onde $\lambda = 1,177$ Å, et en deuxième ligne la raie AsK_β ($\lambda = 1,058$ Å) environ cinq fois moins intense. La raie K_β pourra servir si la teneur n'est pas trop faible et si la raie principale K_α n'est pas disponible en raison d'une interférence avec d'autres éléments.

L'examen attentif des atlas montre que la seule interférence gênante pour As K_α est la raie du spectre L du plomb, Pb L_α, les deux raies apparaissant exactement sous le même angle ($2\theta = 33°,95$ avec un cristal analyseur de LiF). Par contre As K_β est isolée (30°,35) ainsi que la raie Pb $L_{\beta_{1,2}}$ du plomb (28°,33) qui présente approximativement la même intensité que Pb L_α.

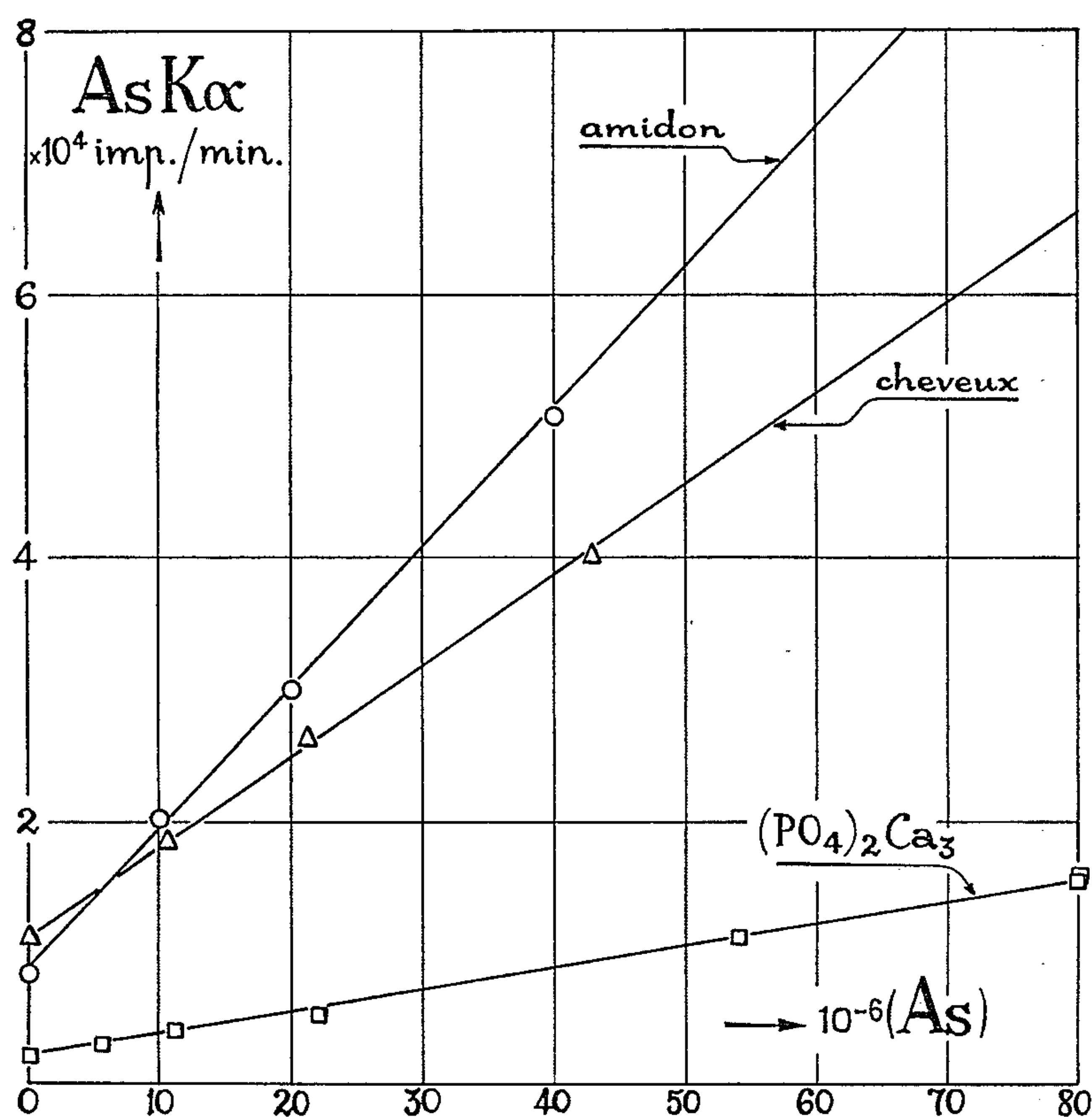


Fig. 1.

Puisqu'il est impossible de séparer les raies As K_α et Pb L_α nous avons été amenés à étudier les deux cas :

— dosage d'arsenic en l'absence de plomb;

— dosage d'arsenic en présence de plomb, le plomb étant alors également dosable,

en supposant toujours qu'il s'agit de traces ou de faibles teneurs, bien entendu.

Il convient de choisir les conditions optimales d'excitation et de détection : l'excitation la plus favorable est celle produite par un tube à anticathode de molybdène et le meilleur détecteur est dans ce cas le compteur Geiger-Müller à cause de la bonne sensibilité et du faible bruit de fond; cependant il est également possible de travailler avec le compteur à scintillation, combiné soit avec le tube Mo soit avec un tube W et la discrimination

d'impulsions. Pour un tube Mo excité sous 40 kV/44 mA, les temps de comptage ont été de l'ordre de la minute pour chaque élément.

Dosage de l'arsenic en l'absence de plomb. — La mesure sur As K_α ne présente aucune difficulté et la qualité attendue des dosages est démontrée par la figure 1 où l'on a représenté pour les trois cas étudiés [amidon, cheveux, $(PO_4)_2Ca_3$] les droites de correspondance : intensité de fluorescence (en nombre d'impulsions par minute) en fonction de la teneur en arsenic (1.10^{-6}).

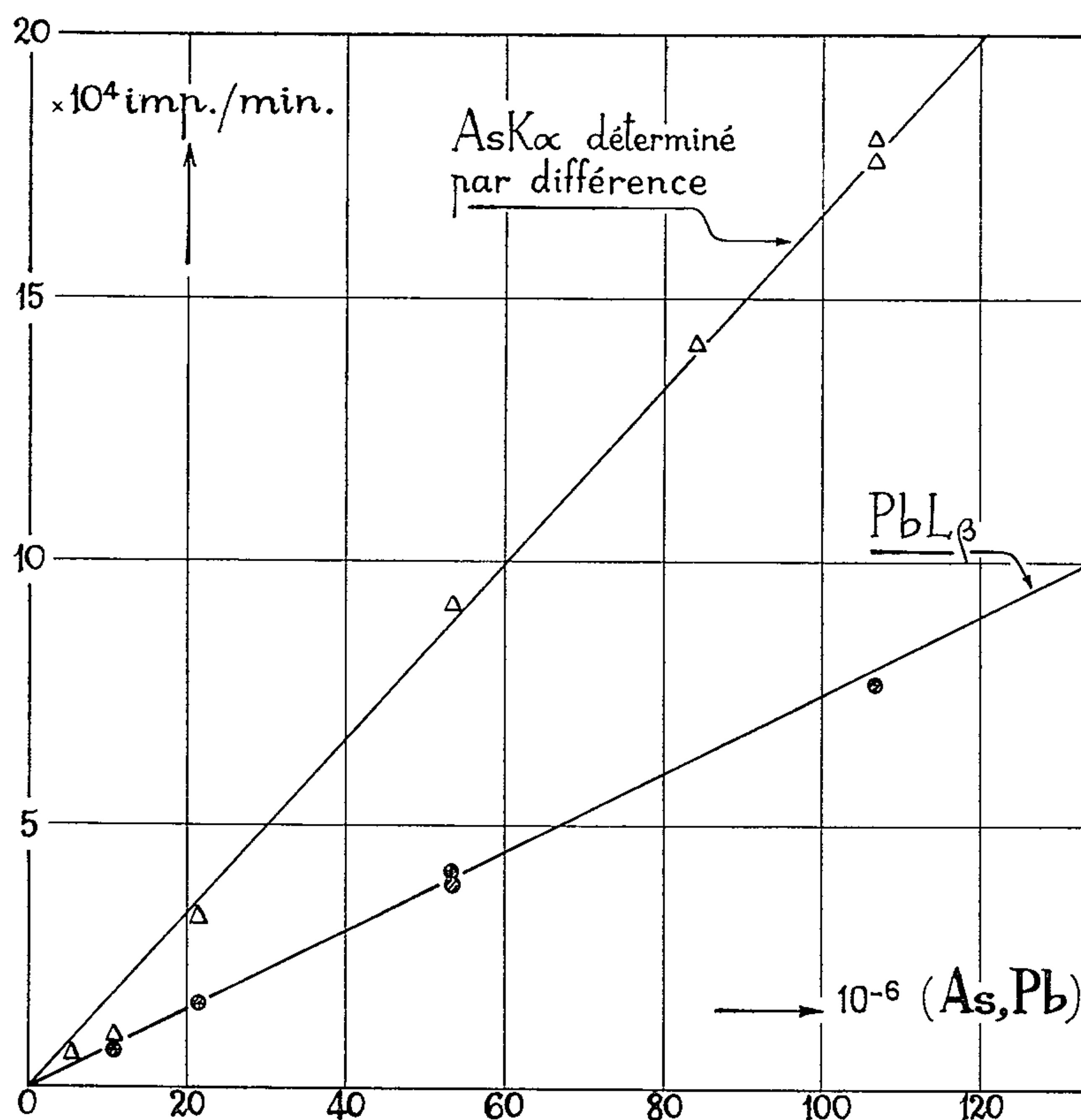


Fig. 2.

On voit d'après ces résultats qu'on peut doser l'arsenic avec une bonne précision relative (5 à 10 %) jusqu'à la teneur minimale 5.10^{-6} environ dans les trois cas examinés; le seuil de détection est estimé à 1 ou 2.10^{-6}.

Dosage simultané de l'arsenic et du plomb. — Le principe de l'opération est le suivant. Le plomb est évalué d'après l'intensité de Pb $L_{\beta_{1,2}}$, pour laquelle on aura procédé à un étalonnage préalable. Quant à l'arsenic il existe deux alternatives. Si la teneur est de l'ordre de une à plusieurs dizaines de fois 10^{-6}, l'intensité de As K_β sera suffisante et la mesure pourra se faire sur As K_β, donc sans interférence du plomb. S'il s'agit au contraire de 10^{-6} et si le plomb est peu abondant, on mesurera d'une part Pb $L_{\beta_{1,2}}$ et d'autre part la somme Pb L_α + As K_α. On connaît de plus le

rapport $Pb L_\alpha / Pb L_{\beta_{1,2}}$ qui est une constante déterminée par des mesures préalables sur le plomb seul. On pourra donc calculer $Pb L_\alpha$ et le soustraire de la somme Pb + As pour calculer $As K_\alpha$. Cette méthode, moins aisée évidemment que la mesure directe, sera assez précise à la condition que le plomb ne soit pas grand devant l'arsenic, disons $Pb \leqq As$. Dans tous les cas il est possible de calculer une limite supérieure et une limite inférieure pour d'arsenic.

Une étude sur le dosage du plomb seul déposé sur *amidon* par imprégnation à l'aide d'une solution de nitrate de plomb dans l'alcool méthylique (1,600 g de plomb par litre) montre que la valeur du rapport $Pb L_\alpha / Pb L_{\beta_{1,2}}$ mesurée au-dessus de 100.10^{-6} de plomb ressort à 1,10.

La figure 2 illustre l'application du procédé par différence au dosage simultané d'arsenic et de plomb déposés sur *amidon* à des concentrations comprises entre 0 et 120.10^{-6} pour chacun des éléments et « croisées » comme suit :

As............	5,4	10,7	21,4	53,6	80,4	107,2	107,2
Pb............	10,6	106,1	53,3	21,3	10,6	21,3	53,3

Les résultats, on le voit, sont excellents pour les deux éléments sauf le cas B ($As = 10,7.10^{-6}$; Pb = 106,6) particulièrement défavorable pour une évaluation d'arsenic par différence.

Conclusions. — Les données précédentes montrent sur des exemples généraux ce qu'on peut attendre de la fluorescence X pour ce genre de déterminations, du point de vue sensibilité et précision.

Si la composition chimique générale de l'échantillon et par conséquent son coefficient massique d'absorption (μ/ρ) pour la raie d'analyse sont connus, on n'aura aucune peine à établir une droite de calibrage et à effectuer la détermination. Nous rappelons que la pente de la droite de calibrage est inversement proportionnelle à ce coefficient d'absorption, ce dont témoignent d'ailleurs qualitativement les exemples donnés. Ainsi (*fig.* 1) l'absorption par l'amidon est un peu moindre que par les cheveux (5 à 8 % de soufre). L'absorption par le phosphate tricalcique est naturellement la plus grande. Dans le cas contraire il faudra s'attacher, si l'on désire un résultat précis, à déterminer la composition chimique générale de l'échantillon, ce qui est concevable, afin de pouvoir calculer le coefficient μ/ρ; ou encore essayer d'atteindre une valeur même approchée de ce coefficient par une méthode physique. Il semble que même dans les cas les plus défavorables on puisse toujours apprécier correctement une limite supérieure et une limite inférieure pour la teneur en arsenic.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(*Centre de Recherches de la Société de Produits Chimiques Pechiney - Saint-Gobain, 12, rue des Gardinoux, Aubervilliers, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de sulfures isostructuraux de terres rares : L_5S_7 et ML_4S_7*. Note (*) de M. **Claude Adolphe**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Pierre Laruelle** ([1]), présentée par M. Georges Chaudron.

Dans deux Notes précédentes avaient été signalés et étudiés deux groupes de composés de même type cristallin, monoclinique : un groupe de sous-sulfures (Y_5S_7, Er_5S_7, Dy_5S_7) ([2]) et un groupe de composés de formule générale MY_4S_7 (où M est Mg, Mn, Cr, Fe, Cd) ([3]).

Nous avons repris l'étude de ces corps pour préciser les dimensions de la maille et le groupe spatial, ainsi que pour essayer de déterminer les terres rares susceptibles de donner ce type cristallin dans les sulfures de formule L_5S_7, FeL_4S_7 et MnL_4S_7.

Les diagrammes de Debye et Scherrer de tous ces composés sont homologues en ce qui concerne aussi bien la position des raies que leurs intensités. Ceci a permis de limiter l'étude des cristaux uniques aux composés qui en fournissent facilement. Cette étude cristallographique a été réalisée sur un cristal de FeY_4S_7 et un cristal de Y_5S_7.

L'identité du type cristallin des deux composés a été confirmée par leurs clichés d'oscillation autour d'un axe perpendiculaire soit au plan 001, soit au plan 010.

Les paramètres a, b, c, β ont été mesurés avec une bonne précision sur des clichés en retour pour des réflexions où l'angle de Bragg θ était de l'ordre de 60 à 70°. Les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau I. Elles sont très proches de celles précédemment publiées.

TABLEAU I.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β (°).	d (g/cm³).	d_4^0.
Y_5S_7	12,768	3,803	11,550	104,75	4,09	4,10
FeY_4S_7	12,608	3,788	11,363	105,66	4,04	4,01

Les densités calculées avec deux molécules par maille [d (g/cm³)] sont très proches des densités mesurées [d_4^0].

Le groupe ponctuel de ces cristaux ne peut être déduit d'observations goniométriques parce qu'ils ne possèdent pas de facettes nettement développées. On doit donc leur attribuer la symétrie montrée par les clichés de diffraction (méthode du cristal oscillant et méthode de Weissenberg) qui correspond au groupe ponctuel $2/m$. Comme, d'autre part, on n'observe que les réflexions qui remplissent la condition $h + k = 2n$, la face 001 est centrée et le symbole de diffraction est $112/m$ C....

Trois groupes de recouvrement sont donc possibles : C2; Cm; C $2/m$. Nous avons tenté de déterminer le groupe de recouvrement par application de la méthode des diffractions anomales au cristal de Y_5S_7. Nous utilisons pour cela des clichés de Weissenberg où le plan 001 est perpendiculaire à l'axe de rotation du cristal. Sur ces clichés apparaissent, dans

la strate zéro, à la fois la trace du plan de symétrie et l'axe binaire; dans les strates supérieures, seule persiste la trace du plan. Bien que le nombre d'électrons Thomson de Y_5S_7 soit, pour le rayonnement K_α du cuivre de 5 % pour $\theta = 0^o$ et de 11 % pour $\theta = 67^o$ et, pour le rayonnement K_α du molybdène de 7 % pour $\theta = 0$ % et de 30 % pour $\theta = 67^o$, aucune dissymétrie d'intensité n'apparaît pour les réflexions homologues, même dans les clichés réalisés avec anticathode de molybdène. Il semble donc que le groupe de recouvrement possède en réalité les deux éléments de symétrie et soit C 2/*m*. De toutes façons, ce groupe sera confirmé par la détermination de la structure, en cours actuellement.

Dans la série de composés qui présentent ce type cristallographique, nous avons systématiquement essayé toutes les terres rares et leurs associations avec le fer et le manganèse.

Le type L_5S_7 n'existe que pour l'yttrium ainsi que pour certaines terres yttriques : le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, c'est-à-dire celles de numéros atomiques compris entre Z = 66 et Z = 69.

Les composés MnL_4S_7 n'existent que pour l'yttrium et le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium ($66 \leq Z \leq 70$). Les composés FeL_4S_7 n'existent que pour l'yttrium et l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium ($67 \leq Z \leq 70$).

Les valeurs exactes des paramètres mesurées sur les diagrammes de cristaux uniques ci-dessus permettent d'attribuer sans ambiguïté des indices à huit raies intenses des clichés de Debye et Scherrer de tous les autres composés. Ces huit raies sont : $\bar{4}01$, 203, 311, $\bar{3}13$, 005, $11\bar{4}$, 510, 020.

L'application de la méthode des moindres carrés aux huit raies de ces clichés permet de déterminer les paramètres de tous les composés étudiés (tableau II).

TABLEAU II.

	a (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	β (°).
Dy_5S_7	12,785	3,813	11,565	104,85
Y_5S_7	12,768	3,803	11,545	104,82
Ho_5S_7	12,729	3,796	11,515	104,83
Er_5S_7	12,671	3,775	11,480	104,75
Tm_5S_7	12,628	3,761	11,462	104,82
$MnDy_4S_7$	12,679	3,804	11,448	105,55
MnY_4S_7	12,636	3,790	11,443	105,45
$MnHo_4S_7$	12,637	3,786	11,436	105,48
$MnEr_4S_7$	12,577	3,768	11,395	105,31
$MnTm_4S_7$	12,519	3,755	11,357	105,40
$MnYb_4S_7$	12,473	3,745	11,315	105,20
FeY_4S_7	12,614	3,788	11,368	105,78
$FeHo_4S_7$	12,570	3,778	11,341	105,70
$FeEr_4S_7$	12,521	3,756	11,317	105,61
$FeTm_4S_7$	12,499	3,746	11,298	105,52
$FeYb_4S_7$	12,448	3,732	11,279	105,31

Les clichés sont réalisés avec un diffractomètre enregistreur à monochromateur. Cet appareil présentant l'inconvénient de ne pas assurer une définition exacte du zéro des θ, chaque enregistrement est complété par un cliché de Debye et Scherrer dans une chambre à coquilles avec étalonnage au cuivre.

L'erreur maximale à craindre dans la détermination, par cette méthode, de chacun des quatre paramètres est appréciée en pondérant dans chaque cas l'erreur quadratique moyenne calculée. On obtient pour a : $\pm$ 0,015 Å; pour b : $\pm$ 0,007 Å; pour c : $\pm$ 0,012 Å; pour β : $\pm$ 0°,16.

En fait, pour les composés Y_5S_7 et FeY_4S_7 où l'on a pu comparer les valeurs des paramètres calculées par cette méthode à celles obtenues par l'étude des cristaux uniques, l'écart maximal a été de 0,006 Å pour a; de 0,005 Å pour c; de 0°,12 pour β et inférieur à 0,001 Å pour b.

L'examen du tableau II montre que :

— Les paramètres a, b et c varient linéairement avec le rayon ionique de la terre rare, aussi bien dans les sous-sulfures que dans les composés avec le fer et le manganèse;

— L'angle β reste constant dans les sous-sulfures (104°,80). Par contre, dans les composés avec le fer et le manganèse, β diminue légèrement quand Z augmente.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Lepeltier.

(2) J. Flahaut, Mlle M. Guittard, J. Loriers et Mme M. Patrie, *Colloque national sur la Chimie des hautes températures*, Paris, 1957; C. N. R. S., 1959, p. 51.

(3) J. Flahaut, L. Domange et Mme M. Patrie, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3266.

(*Laboratoire de Physique* et *Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique du dichloro-uranate d'ammonium monoamminé.* Note (*) de M. **Michel Gueguin**, présentée par M. Georges Chaudron.

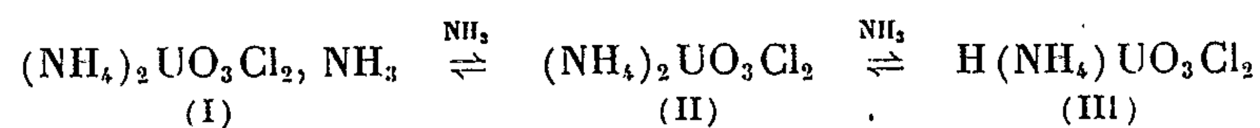
La décomposition thermique du dichloro-uranate d'ammonium monoamminé — $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, NH_3 — conduit, selon les conditions de température et de milieu réactionnel, aux composés définis : $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, $H(NH_4)UO_3Cl_2$, $(NH_2)^2U_2O_5Cl_4$ $H(NH)_4U_2O_5Cl_4$, $(NH_3)U_2O_5Cl_4$, $HU_2O_5Cl_3$ et $U_2O_5Cl_2$. Ces composés ont été étudiés par spectrographie d'absorption infrarouge.

Dans une Note précédente (1), nous avons différencié les composés UO_2Cl_2, H_2O, UO_2Cl_2, $HU_2O_5Cl_3$ et $U_2O_5Cl_2$ par leur réactivité vis-à-vis de l'ammoniac; rappelons que le chlorure d'uranyle monohydraté conduit, par action de l'ammoniac à température ambiante, au dichloro-uranate d'ammonium diamminé, $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, $2NH_3$; instable sous azote, ce composé perd de l'ammoniac et conduit à la monoammine : $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, NH_3, puis à 90°C, au dichloro-uranate d'ammonium : $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, dont nous avions déjà signalé l'existence (2).

La dégradation thermique du dichloro-uranate d'ammonium monoamminé a été étudiée sous vide ou dans divers courants gazeux — NH_3, N_2, O_2, Cl_2 — à la thermobalance Mac Bain. On a été contraint de se limiter, essentiellement, à une vitesse de chauffe de 10°C/h, les zones de stabilité des produits intermédiaires de la décomposition étant en général très restreintes (*fig.* 1). Sous un vide de 10^{-1} mm de mercure, la courbe est semblable à celle obtenue, pour la même vitesse de chauffe, sous courant d'azote, avec un décalage des paliers vers les basses températures. La courbe obtenue sous oxygène n'a pas été figurée car elle est identique à celle obtenue sous azote, jusqu'à 320°C; on observe ensuite, à 400°C sous oxygène, l'existence d'un palier supplémentaire qui correspond à $U_2O_5Cl_2$.

D'après la figure 1, on met en évidence, selon la nature du gaz, l'existence de sept produits intermédiaires entre la monoammine du dichloro-uranate d'ammonium et le palier final, correspondant toujours à l'oxyde U_3O_8, caractérisé par son spectre X; une étude ultérieure, à températures constantes, nous a permis d'isoler ces sept composés et de les soumettre aux analyses chimiques et spectrales.

Nous schématisons les réactions



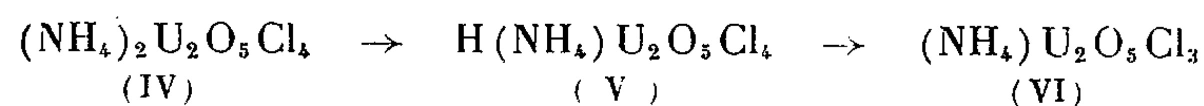
$$\underset{(I)}{(NH_4)_2UO_3Cl_2, NH_3} \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{(II)}{(NH_4)_2UO_3Cl_2} \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{(III)}{H(NH_4)UO_3Cl_2}$$

qui sont réversibles sous ammoniac; puis il y a condensation avec perte d'eau et formation d'un complexe de l'ion diuranyle :



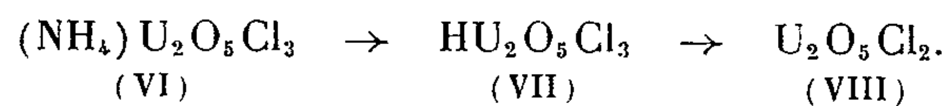
$$2H(NH_4)UO_3Cl_2 \rightarrow (NH_4)_2U_2O_5Cl_4 + H_2O;$$

la décomposition se poursuit avec perte de NH_3, puis de HCl :



$$\underset{(IV)}{(NH_4)_2U_2O_5Cl_4} \rightarrow \underset{(V)}{H(NH_4)U_2O_5Cl_4} \rightarrow \underset{(VI)}{(NH_4)U_2O_5Cl_3}$$

et finalement :



$$\underset{(VI)}{(NH_4)U_2O_5Cl_3} \rightarrow \underset{(VII)}{HU_2O_5Cl_3} \rightarrow \underset{(VIII)}{U_2O_5Cl_2}.$$

Ces divers composés sont tous préparables à partir du dichloro-uranate d'ammonium monoamminé dans les conditions suivantes :

(II), dichloro-uranate d'ammonium, à 90°C, sous azote, oxygène ou chlore;

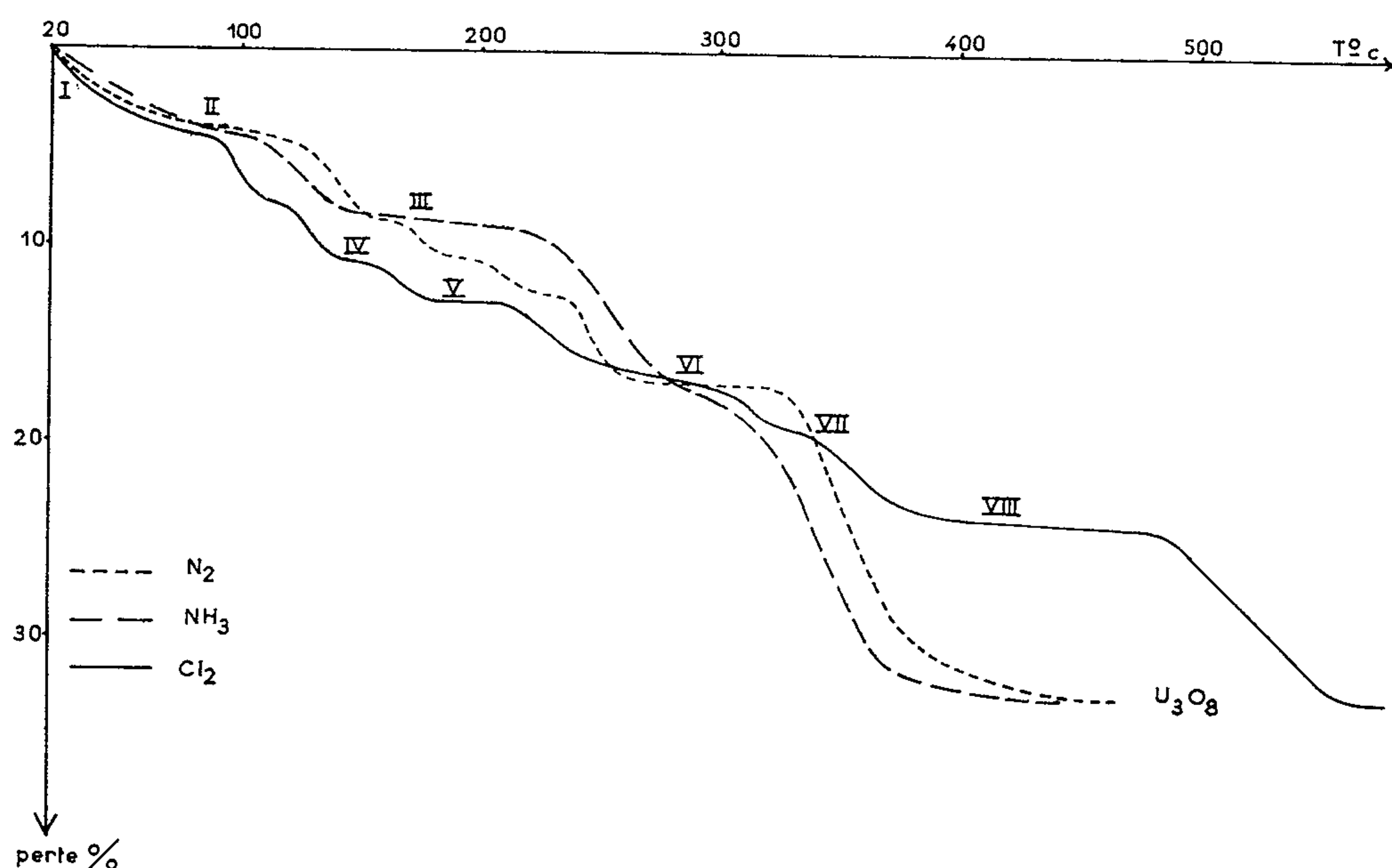


Fig. 1. — Décomposition thermique de $(NH_4)_2UO_3Cl_2$, NH_3 à 10°C/h.

(III), dichloro-uranate acide d'ammonium, à 140°C sous azote ou oxygène, à 110°C sous chlore;

(IV), diuranyle tétrachlorure d'ammonium, à 170°C sous azote ou oxygène, à 145°C sous chlore;

(V), diuranyle tétrachlorure acide d'ammonium, à 200°C sous azote ou oxygène, à 180°C sous chlore;

(VI), diuranyle trichlorure d'ammonium, à 250°C sous azote, oxygène ou chlore;

(VII), chlorure acide de diuranyle, isolable seulement sous courant de chlore à 300°C;

(VIII), chlorure de diuranyle, soit sous oxygène, soit sous chlore à 365°C.

Les composés (VII) et (VIII) ont été déjà préparés à partir du chlorure d'uranyle monohydraté; rappelons que $U_2O_5Cl_2$ peut être également obtenu par condensation de UO_2Cl_2 anhydre sous courant d'oxygène à 360°C. (VI) peut encore être obtenu par combinaison de $HU_2O_5Cl_3$ et NH_3 [1].

Ces divers composés sont jaune ou orangé; ils sont tous hygroscopiques et solubles dans l'eau, sauf (I) et (II) qui s'hydrolysent en donnant UO_3, $2H_2O$ et des ions Cl^-.

Ces composés sont amorphes aux rayons X (I, II, et III) ou très mal cristallisés (IV et V); seul, (VI) présente un spectre de diffraction X caractéristique et (VII) et (VIII) ont le même spectre que UO_2Cl_2.

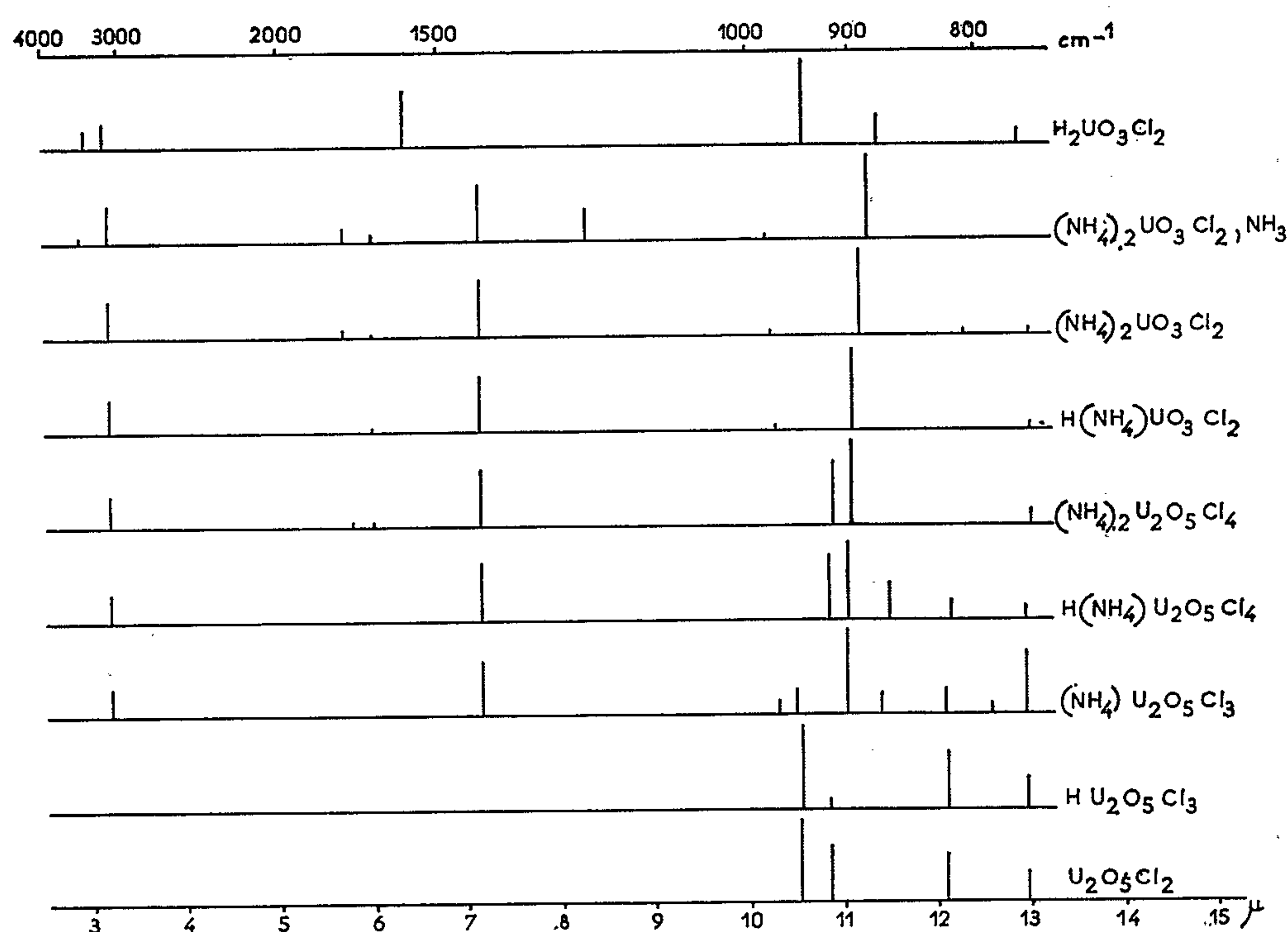


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge.

Les mesures d'absorption infrarouge permettent de les identifier (*fig.* 2) : l'action de l'ammoniac gazeux sur UO_2Cl_2, H_2O entraîne un déplacement de la bande asymétrique ν_a de l'ion UO_2^{2+} complexé, de 50 à 60 cm^{-1}, vers les basses fréquences; il y a disparition des bandes de H_2O, à 2,95 et 6,29 μ et apparition des bandes de l'ion NH_4^+, à 3,2 et 7,15 μ. On observe en outre, dans le cas de (I), une bande à 8,3 μ, caractéristique de NH_3 complexé. Les bandes de l'ion NH_4^+ disparaissent dans (VII) et (VIII). La bande ν_a de l'uranyle se déplace progressivement vers les fréquences plus élevées lorsqu'on passe de (I) à (III); puis elle se dédouble avec l'apparition du diuranyle.

Les analogues potassiques de (II) et (IV) sont connus ([3]); par contre, aucun sel acide de type $HMUO_3Cl_2$ ou $HMU_2O_5Cl_4$ n'a été signalé, de même d'ailleurs que $MU_2O_5Cl_3$.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) J. PRIGENT et M. GUEGUIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4069.

([2]) J. LUCAS et M. GUEGUIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1487.

([3]) J. LUCAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 313.

(*Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

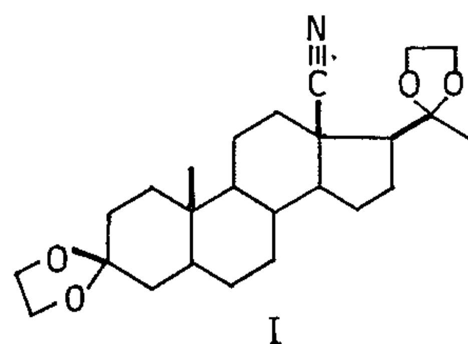
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* [1]. *A propos de la réduction par l'hydrure d'aluminium-lithium du groupe nitrile du* bis-*éthylènedioxy*-3.3; 20.20 *cyano*-13 nor-18 *prégnane*-5 α. Note (*)

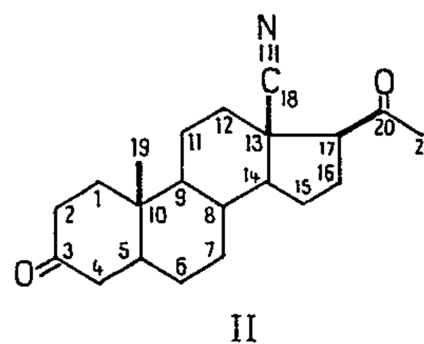
de MM. **Maurice-Marie Janot, Xavier Lusinchi** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

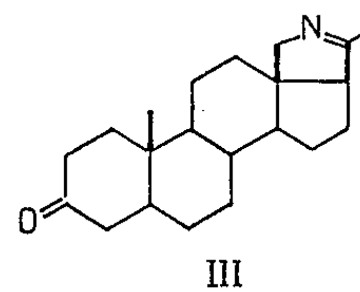
La réduction du groupe nitrile du *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α, (I), conduit, lorsque la réaction est effectuée dans l'éther, à une imine, dont l'hydrolyse partielle sur alumine donne le *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 prégnane-5 α al-18, (VIII), avec un rendement de 40 %. Lorsque la réaction est effectuée dans le tétrahydrofuranne, la réduction du nitrile est incomplète et conduit, à côté d'une petite quantité d'aldéhyde, au *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 hydroxy-13 *nor*-18 prégnane-5 α (ou isoprégnane-5 α).

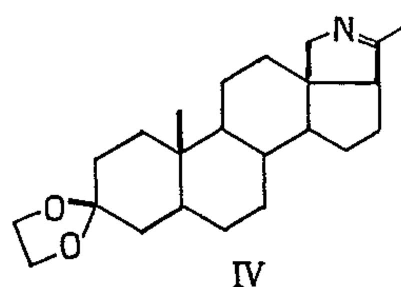
Nous avons décrit récemment [1] la préparation de la cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α dione-3.20 (II), à partir de la N-déméthyl conan-5 α ène-20 (N) one-3 (III), facilement accessible par dégradation de la conessine, alcaloïde principal des *Holarrhena*.

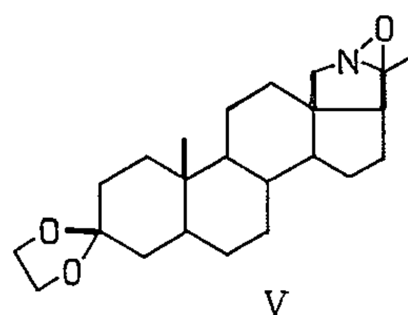
Le *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α (I), peut être obtenu, soit directement par dioxolanation de la nitrile-dicétone (II), soit à partir de la pyrroline (III), qui a été dioxolanée en éthylènedioxy-3.3 N-déméthylconan-5 α ène-20 (N) (IV), F 193-194°; $[\alpha]_D^{20}$ + 18° ($CHCl_3$, $c = 2{,}49$); pour $C_{23}H_{35}O_2N = 357{,}52$, calculé %, C 77,26; H 9,87; N 3,92; O 8,95; trouvé %, C 77,00; H 9,71; N 3,53;

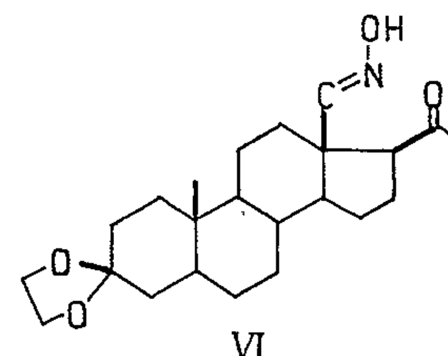

I

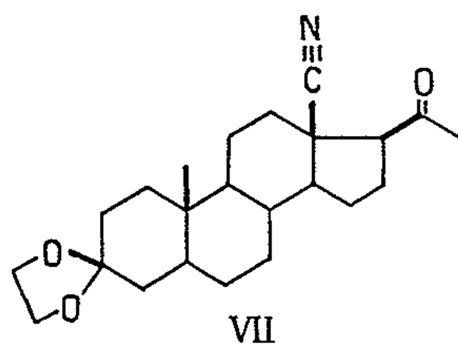

II

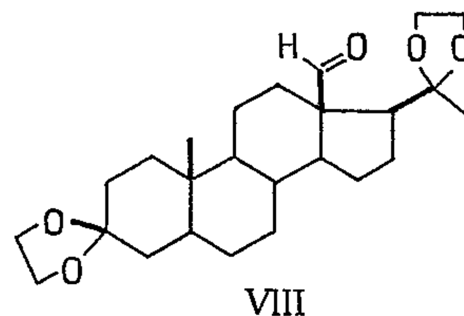

III

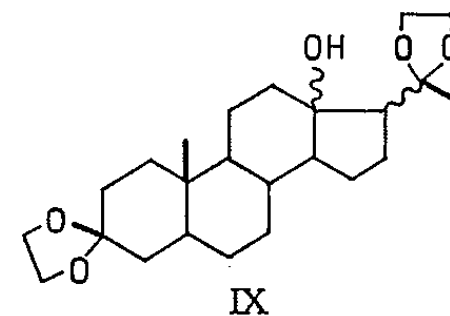

IV


V


VI


VII


VIII


IX

O 9,29. L'oxydation de la fonction imine de (IV), par une mole d'acide *p*-nitroperbenzoïque, conduit à l'oxazirane (V), éthylènedioxy-3.3 oxydo-20 (N) N-déméthylconanine-5 α, F 204-205°; $[\alpha]_D^{20}$ + 22° ($CHCl_3$, *c* = 1,03); spectrographie de masse M^+ = 373 et *m/e* = 355 (M-16), le pic à M-16 est caractéristique de la fonction oxazirane ([1]). Une seconde oxydation de l'oxazirane (V), par 1,5 mole de peracide, conduit à l'oxime (VI), éthylènedioxy-3.3 oximo-18 prégnane-5 α one-20, F 161-162°; $[\alpha]_D^{20}$ + 14° ($CHCl_3$, *c* = 2,44); spectrométrie de masse pic à *m/e* = 371 (M-18) ([1]). La déshydratation de l'oxime (VI), par l'oxychlorure de phosphore, dans la pyridine, conduit au nitrile (VII), éthylènedioxy-3.3 cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α one-20, F 206-208°; $[\alpha]_D^{20}$ + 18° ($CHCl_3$, *c* = 1,94); M^+ = 371 (spectrométrie de masse). La dioxolanation de (VII) conduit au *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α (I), F 195-197°; $[\alpha]_D^{20}$ + 4°,5 ($CHCl_3$, *c* = 1,55); pour $C_{25}H_{37}O_4N$ = 415,15, calculé %, C 72,25; H 8,98; N 3,37; O 15,40; trouvé %, C 72,41; H 8,88; N 3,38; O 15,50; M^+ = 415 (spectrométrie de masse).

Il était intéressant d'explorer les possibilités de transformation du groupe nitrile en aldéhyde, en vue de préparer l'aldéhyde (VIII), important intermédiaire en synthèse de stéroïdes.

La réduction des nitriles par l'hydrure d'aluminium-lithium conduit, en général, à l'amine primaire correspondante ([2]) : R—C≡N → R—CH_2NH_2. Cependant, dans certains cas, cette réduction donne lieu à une hydrogénolyse : R—C≡N → RH + HCN ([2]), ou à la formation d'une imine pouvant être, ensuite, hydrolysée en aldéhyde :


R—C≡N → R—CH=NH → R—CHO [([3]) à ([6])].

Tout récemment, un autre type de réaction a été signalé ([7]) : substitution du groupe C≡N, par un OH, avec rétention de configuration, R—C≡N → R—OH.

Nagata ([5]) a établi que, dans le cas de certains nitriles angulaires (nitrilo-5 et nitrilo-13 stéroïdes) en position γ desquels existe un groupe dioxolane, la réduction par $LiAlH_4$ s'arrête au stade de l'imine et que les meilleures conditions consistent à utiliser un excès de réactif.

Le *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 cyano-13 *nor*-18 prégnane-5 α (I), a été réduit, *en solution dans l'éther anhydre*, par un excès d'hydrure d'aluminium-lithium et a donné une imine dont l'hydrolyse partielle sur alumine ([5]) suivie d'une chromatographie permet d'isoler, avec un rendement de 40 %, le *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 prégnane-5 α al-18 (VII), F 171-173°; $[\alpha]_D^{20}$ + 41° ($CHCl_3$, *c* = 1,83); $C_{25}H_{38}O_5$ = 418,15, M^+ = 418 (spectrométrie de masse); spectre infrarouge : 2 715 et 2 730 cm^{-1} (C—H d'aldéhyde); spectre de RMN, singulet du proton aldéhydique à $9{,}70.10^{-6}$.

Le résultat est différent, lorsqu'on opère en *solution dans le tétrahydrofuranne*. Le nitrile est incomplètement réduit et, par chromatographie,

on isole, à côté du nitrile inattaqué, un peu d'aldéhyde, et surtout, un autre produit auquel nous attribuons la formule (IX), du *bis*-éthylènedioxy-3.3; 20.20 hydroxy-13 *nor*-18 prégnane-5 α (ou isoprégnane), F 149°; $[\alpha]_D^{20}$ + 5° ($CHCl_3$, c = 1,91); pour $C_{24}H_{38}O_5$ = 406,15, calculé %, C 70,90; H 9,07; O 19,68; trouvé %, C 71,25; H 9,43; O 19,61; M^+ = 406 (spectrométrie de masse); spectre infrarouge : absence de $C{\equiv}N$, $C{=}N$, $C{=}O$, présence d'une bande OH libre à 3 570 cm^{-1}, dont les caractéristiques sont en faveur d'un OH tertiaire très encombré; spectre de R. M. N. : absence de tout proton porté par le carbone 18.

L'action de l'hydrure d'aluminium-lithium, dans le tétrahydrofuranne, a donc pour résultat le remplacement partiel du groupe nitrile par un hydroxyle selon un mécanisme qu'il reste à élucider. Un exemple de cette substitution a déjà été signalé dans le cas de stéroïdes portant un groupe nitrile en 1 et un groupe éthylènedioxy en 3 ([7]).

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) *Alcaloïdes stéroïdiques*, XXVIII, M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

([2]) N. C. Gaylord, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1956.

([3]) W. Nagata, S. Hirai, H. Itazaki et K. Takeda, *Ann.*, 641, 1961, p. 196.

([4]) W. Nagata, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 287.

([5]) W. Nagata, T. Terasawa et T. Aoki, *Tetrahedron Letters*, n° 14, 1963, p. 865.

([6]) W. S. Johnson, J. F. N. Keana et W. S. Johnson, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1963, p. 193.

([7]) S. Julia, H. Linarès et P. Simon, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2471.

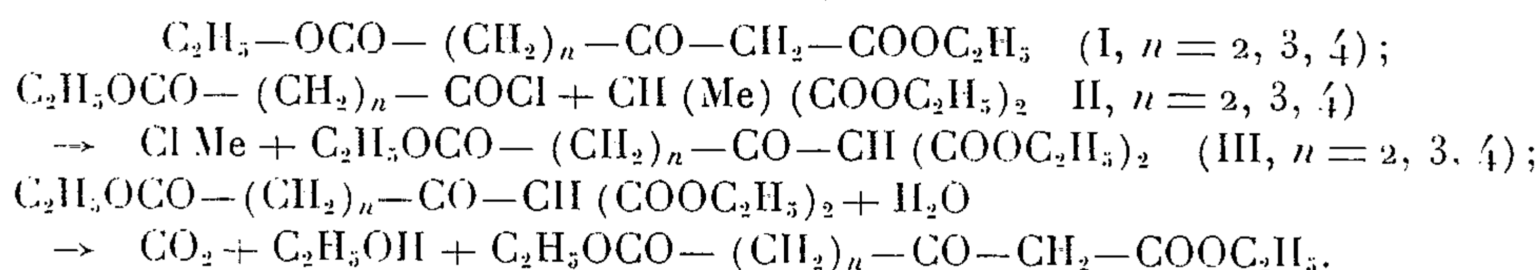
(C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de β-oxodiesters et de β-dicétones esters.* Note (*) de M. **René Gelin** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nouvelle méthode de préparation de β-oxodiesters et de β-dicétones esters par décarboxylation d'acylmalonate d'éthyle ou d'acylacétylacétate d'éthyle par l'eau sous pression à 150°.

Les β-oxodiesters (I) sont généralement préparés par condensation des monochlorures monoesters de diacides (II) sur les dérivés métalliques (sodés ou éthoxymagnésiens) du malonate d'éthyle ou de l'acétylacétate d'éthyle. L'α-carbéthoxy β-oxodiester (III) obtenu avec le malonate d'éthyle est hydrolysé et décarboxylé par application de diverses méthodes dont la plus connue est le chauffage à 180° du triester en présence d'acide β-naphtalène sulfonique ([1]).

Bouveault et Bongert ([2]) avaient constaté la coupure de dérivés acylés de l'acétylacétate d'éthyle en β-dicétones sous l'action de l'eau en tube scellé à 150° et Meerwein ([3]), la coupure de dérivés monoalkylés du malonate d'éthyle à 180-200° par l'eau sous pression. Nous avons trouvé que le chauffage en vase clos à 150° en présence de la quantité théorique d'eau provoquait à la fois l'hydrolyse et la décarboxylation des dérivés acylés du malonate d'éthyle avec des rendements de 65 à 70 %. Après la décarboxylation qui ne demande que 30 mn environ, il suffit de distiller le contenu de l'autoclave pour isoler le β-oxodiester.



$$C_2H_5{-}OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \quad (I,\ n = 2, 3, 4);$$

$$C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}COCl + CH(Me)(COOC_2H_5)_2 \quad II,\ n = 2, 3, 4)$$

$$\rightarrow ClMe + C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH(COOC_2H_5)_2 \quad (III,\ n = 2, 3, 4);$$

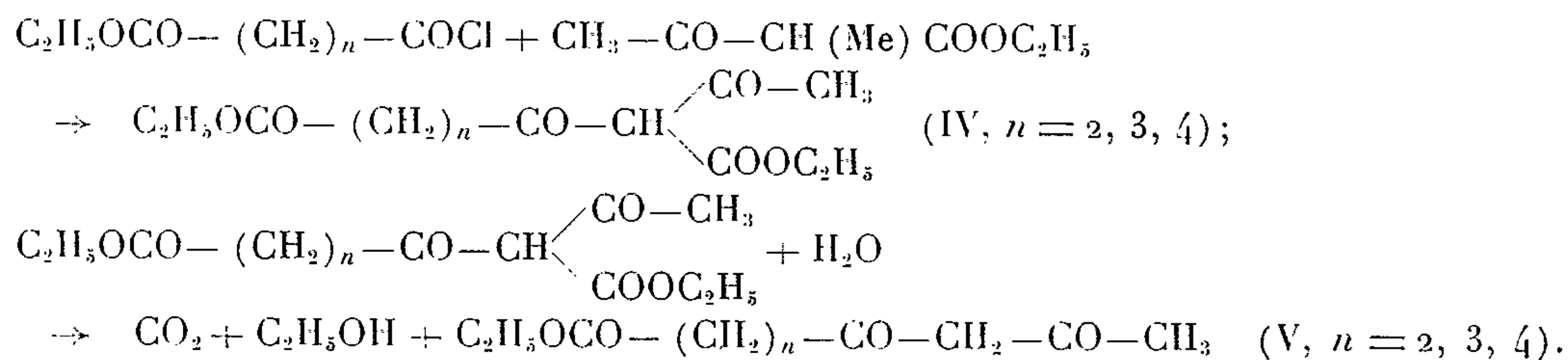
$$C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH(COOC_2H_5)_2 + H_2O$$

$$\rightarrow CO_2 + C_2H_5OH + C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5.$$

Au cours du chauffage en autoclave la pression s'élève rapidement à partir de 130° et vers 155° atteint la valeur théorique qu'on peut calculer d'après les dégagements gazeux.

En présence d'un excès d'eau, l'hydrolyse des fonctions esters se poursuit et, en particulier, lorsque $n = 2$, on obtient de l'acide lévulique.

Le même procédé de décarboxylation appliqué aux dérivés acylés de l'acétylacétate d'éthyle (IV) donne naissance à des β-dicétones à fonctions esters (V) avec des rendements voisins de 65 %.



$$C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}COCl + CH_3{-}CO{-}CH(Me)COOC_2H_5$$

$$\rightarrow C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH\begin{matrix}\diagup CO{-}CH_3\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \quad (IV,\ n = 2, 3, 4);$$

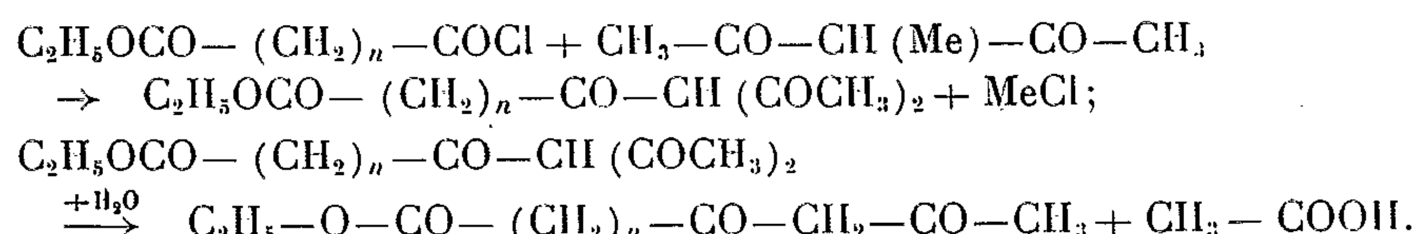
$$C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH\begin{matrix}\diagup CO{-}CH_3\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

$$\rightarrow CO_2 + C_2H_5OH + C_2H_5OCO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \quad (V,\ n = 2, 3, 4).$$

. . . .

Pour obtenir ces β-dicétones pures, il est nécessaire de les précipiter sous forme de dérivés cuivriques et de les régénérer par un acide. Seul le premier terme (V, $n = 2$) avait été préparé ([4]), les autres termes (V, $n = 3$, 4) étaient inconnus à notre connaissance.

L'acylation de l'acétylacétone par les monochlorures monoesters (II) donne directement les β-dicétones esters (V). Il y a désacétylation spontanée.



Carbéthoxy-2 *hexanone*-3 *dioate d'éthyle* (III, $n = 2$) $C_{13}H_{20}O_7$: $É_{0,5}$ 142°; n_D^{25} 1,4475; d_4^{25} 1,1237 [en accord avec Eisner ([5])]; dérivé cuivrique, F 123°.

Carbéthoxy-2 *heptanone*-3 *dioate d'éthyle* (III, $n = 3$) $C_{14}H_{22}O_7$: $É_{0,1}$ 150°; n_D^{25}, 1453; d_4^{25} 1,1085 (pas de dérivé cuivrique).

Carbéthoxy-2 *octanone*-3 *dioate d'éthyle* (III, $n = 4$) $C_{15}H_{24}O_7$: $É_{0,5}$ 171°; n_D^{25} 1,4535; d_4^{25} 1,0922 (pas de dérivé cuivrique).

Hexanone-3 *dioate d'éthyle ou β-oxoadipate d'éthyle* (I, $n = 2$) $C_{10}H_{16}O_5$: $É_{0,5}$ 122°; n_D^{25} 1,439; dérivé cuivrique, F 110° [en accord avec ([1]), ([8]), ([9])].

Heptanone-3 *dioate d'éthyle ou β-oxopimélate d'éthyle* (IV, $n = 3$) $C_{11}H_{18}O_5$: $É_{0,1}$ 120°; n_D^{25} 1,455; d_4^{25} 1,0732 [en accord avec Hunter et Hogg ([6])].

Octanone-3 *dioate d'éthyle ou β-oxosubérate d'éthyle* (IV, $n = 4$) $C_{12}H_{20}O_5$: $É_1$ 150°; n_D^{25} 1,445; d_4^{25} 1,0561 [en accord avec Archer et Pratt ([7])].

Heptanedione-4.6 *oate d'éthyle* (V, $n = 2$) $C_9H_{14}O_4$: $É_{0,1}$ 91°; n_D^{25} 1,461; d_4^{25} 1,075; dérivé cuivrique, F 185°; Treibs et Hintermeier, $É_{0,15}$ 97° ([4]).

Octanedione-5.7 *oate d'éthyle* (V, $n = 3$) $C_{10}H_{16}O_4$: $É_{0,05}$ 94°; n_D^{25} 1,464; d_4^{25} 1,0534; dérivé cuivrique, F 105°.

Nonanedione-6.8 *oate d'éthyle* (V, $n = 4$) $C_{11}H_{18}O_4$: $É_{0,05}$ 105°; n_D^{25} 1,466; d_4^{25} 1,0351; dérivé cuivrique, F 111°.

Nous étudions l'alkylation et l'acylation de ces β-oxodiesters et de ces β-dicétones esters.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) B. Riegel et W. M. Lilienfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1273.
([2]) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. Chim.*, 27, (3), 1902, p. 1083.
([3]) Meerwein, *Ann.*, 398, 1913, p. 200.
([4]) A. Treibs et K. Hintermeier, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1163.
([5]) U. Eisner, J. A. Elvidge et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2223.
([6]) J. H. Hunter et J. A. Hogg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1922.
([7]) S. Archer et M. G. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1656.
([8]) Y. H. Wu, R. P. Feldkampf et J. R. Corrigan, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1519.
([9]) S. F. Mac Donald et R. J. Stedman, *Canad. J. Chem.*, 83, 1955, p. 458.

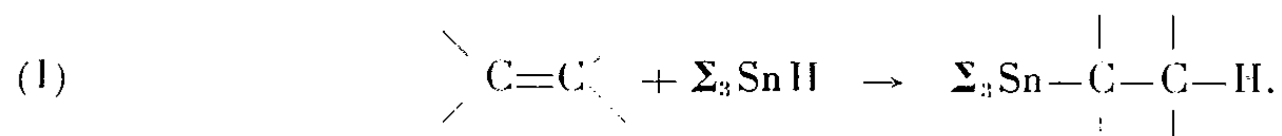
(Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des triorganostannanes avec des cétones γ-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Michel Pereyre** et **Jacques Valade**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des triaryl- ou trialcoylstannanes sur les cétones γ-éthyléniques conduit à une fixation sur la liaison éthylénique quand celle-ci est en bout de chaîne, sinon on observe uniquement les réactions du carbonyle compatibles avec la nature du stannane utilisé : réduction avec le triphénylstannane, addition et réduction dans le cas du tributylstannane.

Les triorganostannanes Σ_3SnH sont susceptibles de réagir avec des composés organiques insaturés. Dans le cas des dérivés éthyléniques ([1]), on obtient une addition du stannane selon

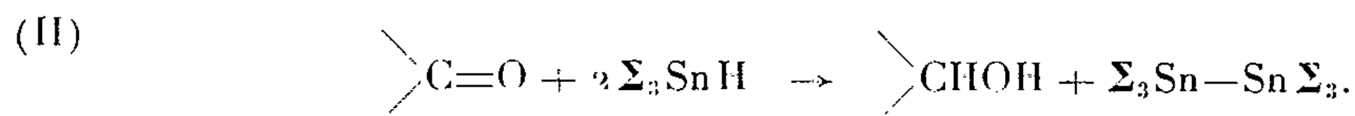
(I)



$$>C=C< + \Sigma_3SnH \rightarrow \Sigma_3Sn-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H.$$

Avec les dérivés carbonylés, on observe les deux réactions suivantes [([2]) à ([5])] :

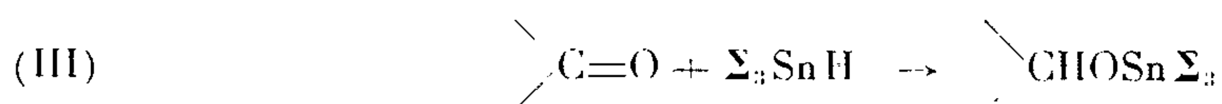
(II)



$$>C=O + 2\Sigma_3SnH \rightarrow >CHOH + \Sigma_3Sn-Sn\Sigma_3.$$

et

(III)



$$>C=O + \Sigma_3SnH \rightarrow >CHOSn\Sigma_3$$

Les trialcoylstannanes sont capables de provoquer ces trois réactions dont le rendement est amélioré par l'emploi de catalyseurs de réactions radicalaires [([4]), ([5])].

Dans le cas des triarylstannanes, la réaction (III) n'a jamais été mise en évidence.

L'étude de l'action des triorganostannanes sur des cétones éthyléniques permet d'envisager la compétition des trois réactions en fonction de différents facteurs tels que : les conditions expérimentales, la structure des cétones et la nature du stannane ($\Sigma =$ alcoyle ou aryle). Nous rapportons des résultats relatifs à des cétones γ-éthyléniques dont les deux pôles insaturés sont suffisamment éloignés pour éviter leur interaction : hexène-1 one-5 (allylacétone), heptène-2 one-6 (crotylacétone) et méthyl-2 heptène-2 one-6.

Réactions avec le triphénylstannane. — Les seuls résultats signalés dans la littérature ([6]), concernent l'action de $(C_6H_5)SnH$ sur l'hexène-1 one-5

à 90° qui conduit à une cétone δ-stannique (réaction I). Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau I :

TABLEAU I.

Réactifs.		9 h, 90°C.	9 h, 120°C.	5 h, 150°C.	20 h —25°C (U. V.).
Hexène-1 one-5 : $H_2C{=}CH-(CH_2)_2-CO-CH_3$	Add. $>C{=}C<$ (I)...	64	49	4	91
	Réd. $>C{=}O$ (II)...	0	7	28	2
	Add. $>C{=}O$ (III)...	0	0	0	0
Heptène-2 one-6 : $CH_3(H)C{=}CH-(CH_2)_2-CO-CH_3$	Add. $>C{=}C<$ (I)...	0	–	0	0
	Réd. $>C{=}O$ (II)...	12	–	19	26
	Add. $>C{=}O$ (I)...	0	–	0	0
Méthyl-2 heptène-2 one-6 : $(CH_3)_2C{=}CH-(CH_2)_2-CO-CH_3$	Add. $>C{=}C<$ (I)...	0	–	0	–
	Réd. $>C{=}O$ (II)...	25	–	29	–
	Add. $>C{=}O$ (III)...	0	–	0	–

Conditions : colonnes 9 h, 90°C ; 9 h, 120°C ; 5 h, 150°C ; 20 h —25°C (U. V.).

Les nombres portés dans ces colonnes sont les rendements des différentes réactions. Pour la réaction (II), ils ont été déterminés au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.

Comme on pouvait s'y attendre, en aucun cas, on n'observe la fixation du triphénylstannane sur le carbonyle cétonique (réaction III).

La réaction d'addition (I) n'est obtenue que pour l'hexène-1 one-5 où la double liaison se trouve en bout de chaîne. On remarque que l'élévation de la température de réaction conduit à une diminution très nette de la quantité du produit d'addition au profit de la réduction du carbonyle (réaction II).

Les deux autres cétones envisagées ne conduisent pas à un dérivé stannique : seule la réduction de la fonction cétone intervient.

Le rendement en alcool est amélioré, comme nous l'avons montré dans d'autres cas [(3), (5)], par élévation de la température.

L'utilisation de la catalyse par des radiations ultraviolettes améliore l'addition dans le cas de l'hexène-1 one-5, sans pouvoir la provoquer dans

les autres cas. Des essais de fixation du triphénylstannane dans différentes conditions expérimentales sur les alcools ou les acétals γ-éthyléniques correspondant aux cétones envisagées confirment les résultats précédents, à savoir que le stannane ne se fixe sur la double liaison que dans le cas où elle se trouve en bout de chaîne.

Réactions avec le tributylstannane. — Dans ce cas la catalyse photochimique augmente considérablement les rendements des différentes réactions obtenues que nous avons rassemblés sur le tableau II :

TABLEAU II.

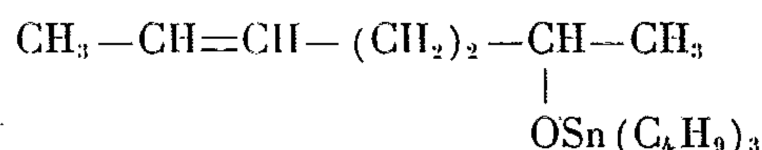
Réactifs.		Conditions (9 h, 70°C, U.V.).
Hexène-1 one-5 : $\frac{H}{H}\rangle C{=}CH-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	Add. $\rangle C{=}C\langle$ (I)	61
	Réd. $\rangle C{=}O$ (II)	8
	Add. $\rangle C{=}O$ (III)	0
Heptène-2 one-6 : $\frac{CH_3}{H}\rangle C{=}CH-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	Add. $\rangle C{=}C\langle$ (I)	0
	Réd. $\rangle C{=}O$ (II)	16
	Add. $\rangle C{=}O$ (III)	25
Méthyl-2 heptène-2 one-6 : $\frac{CH_3}{CH_3}\rangle C{=}CH-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	Add. $\rangle C{=}C\langle$ (I)	0
	Réd. $\rangle C{=}O$ (II)	13
	Add. $\rangle C{=}O$ (III)	22

A côté de la réaction de réduction (II) observée dans tous les cas, on isole deux types de produits d'addition.

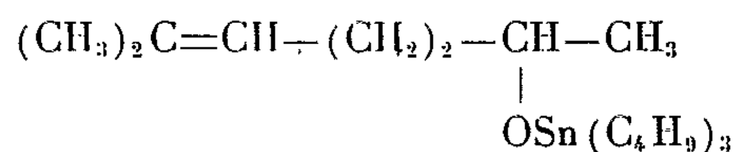
— *Sur la liaison éthylénique* quand elle est en bout de chaîne : c'est le cas de l'hexène-1 one-5 qui conduit ainsi à l'(hexyl-one-5) tributylétain : $(C_4H_9)_3Sn(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$ (É$_1$ 147-148°; n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,0909; Sn % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 30,59; trouvé, 30,43; R. M. calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 101,46; trouvé, 101,57).

— *Sur le carbonyle*, selon la réaction (II), dans le cas où la double liaison n'est pas en bout de chaîne.

L'heptène-2 one-6 conduit ainsi à l'(heptène-2 oxy-6) tributylétain :



(É$_{0,6}$ 136-137°; n_D^{20} 1,4748; d_4^{20} 1,0625; Sn % calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$, 29,53; trouvé, 29,73; R. M. calculé pour $C_{19}H_{40}OSn$, 106,88; trouvé, 106,75) tandis que la méthyl-2 heptène-2 one-6 permet d'obtenir le (méthyl-2 heptène-2 oxy-6) tributylétain :



(É$_{1,2}$ 151-152°; n_D^{20} 1,4763; d_4^{20} 1,0553; Sn % calculé pour $C_{20}H_{42}OSn$, 28,54; trouvé, 28,38; R. M. calculé pour $C_{20}H_{42}OSn$, 111,51; trouvé, 111,51).

Les alcools et acétals correspondants aux cétones étudiées conduisent aux mêmes résultats : on isole des produits d'addition sur la liaison éthylénique seulement dans le cas où elle est en bout de chaîne.

La structure de tous les produits d'addition obtenus, tant avec $(C_6H_5)_3SnH$ qu'avec $(C_4H_9)_3SnH$ a été démontrée par identification avec des échantillons obtenus par d'autres voies [(7), (8)].

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN et J. G. NOLTES, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 352.

(2) H. G. KUIVILA et O. F. BEUMEL Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1246.

(3) J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1216.

(4) W. P. NEUMANN, H. NIERMANN et R. SOMMER, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 768.

(5) R. CALAS, J. VALADE et J. C. POMMIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1450.

(6) G. J. M. VAN DER KERK et J. G. NOLTES, *J. Appl. Chem.*, [9], 1959, p. 106.

(7) G. P. MACK et E. PARKER, U. S. Patent 2.727.917 cité dans *Chem. Abstracts*, 50, 1956, p. 10761.

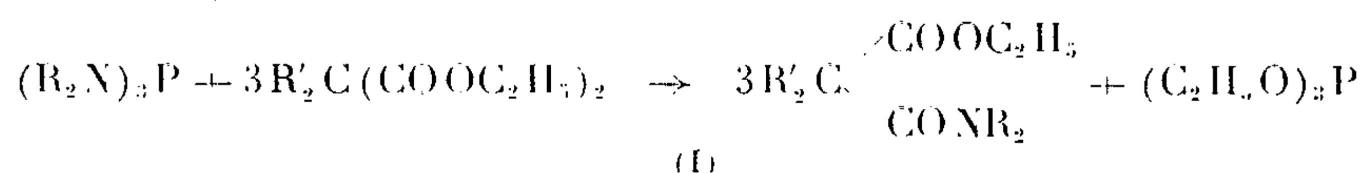
(8) J. VALADE et M. PEREYRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 951.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle classe de composés organiques du phosphore dérivant de l'acide pentoïque phosphorane. Les esters amides cycliques de cette série.* Note (*) de M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude des réactions des amides et des amides esters de l'acide phosphoreux avec les composés porteurs d'un groupement C=O activé.

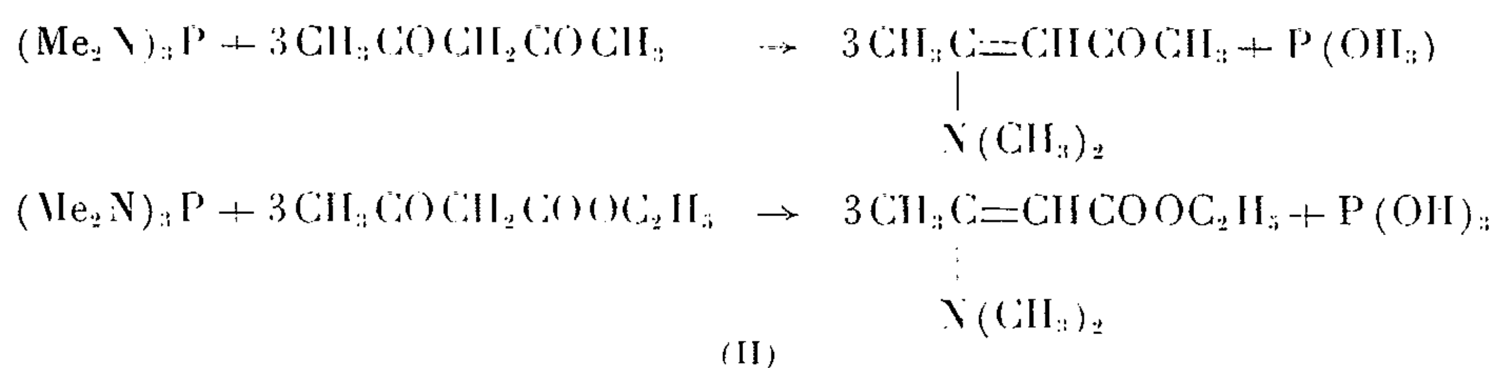
Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré le parti qu'on pouvait tirer des amides de l'acide phosphoreux pour remplacer un groupement ester par un groupement amide dans les esters de l'acide malonique, et étudié l'influence du radical substituant éventuel de ces esters maloniques sur l'évolution d'une telle réaction.



$$(R_2N)_3P + 3R'_2C(COOC_2H_5)_2 \rightarrow 3R'_2C\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONR_2\end{matrix} + (C_2H_5O)_3P \quad (I)$$

Il faut pour que cette réaction ait lieu, que l'un des radicaux R′ soit constitué par un atome d'hydrogène, l'autre pouvant être indifféremment —H, $—C_2H_5$, $—C_6H_5$, $—OC_2H_5$. Les esters des termes supérieurs comme le succinate d'éthyle ne réagissent plus; le phénomène d'activation d'un carbonyle sur l'autre par effet électron accepteur ne se manifestant plus. Ces réactions, pour être menées à leur terme, demandent en général un chauffage énergique et prolongé.

Nous avons également, dans un autre Mémoire ([2]), examiné le cas d'une β-dicétone et d'un β-cétoester, en l'occurence l'acétyl-acétone et l'acétyl-acétate d'éthyle, dans lesquels le phénomène de tautomérie céto-énolique est particulièrement marqué.



$$(Me_2N)_3P + 3CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow 3CH_3C(N(CH_3)_2){=}CHCOCH_3 + P(OH_3)$$

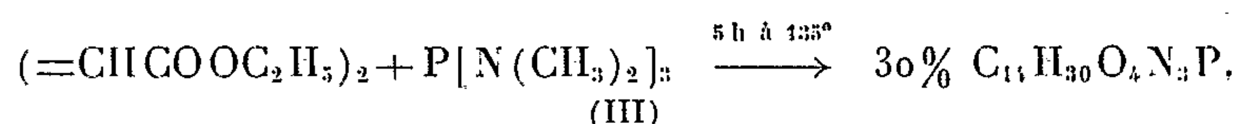
$$(Me_2N)_3P + 3CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow 3CH_3C(N(CH_3)_2){=}CHCOOC_2H_5 + P(OH)_3 \quad (II)$$

Contrairement à (I), (II) est très exothermique et présente une allure analogue à celle que nous avons rencontrée dans le cas des acides ([2]). Les réactions du type (I) et (II) ont cependant un point commun : elles se soldent par un transfert fonctionnel où l'amide phosphoré joue le rôle de composé donneur de groupement $—NR_2$.

Dans le cadre d'une étude générale des réactions de la fonction C=O, nous avons envisagé les cas suivants :

a. Réaction du maléate d'éthyle et de $P(NMe_2)_3$. — En effet, nous avons vu plus haut que les γ-diesters ne donnent plus la réaction enregistrée dans

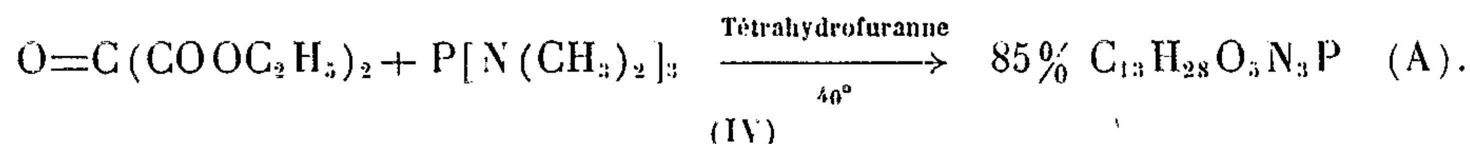
le cas des β-diesters. Ici, la présence d'une double liaison susceptible de transmettre l'effet mésomère confère au maléate d'éthyle une réactivité analogue à celle du malonate.



$$(=CHCOOC_2H_5)_2 + P[N(CH_3)_2]_3 \xrightarrow[\text{(III)}]{5\text{ h à }135^\circ} 30\,\%\ C_{14}H_{30}O_4N_3P.$$

La formule brute du composé obtenu, déduite de l'analyse élémentaire, montre qu'il s'agit d'un produit d'addition; ce corps est un solide cristallisé incolore de F 72°,5 (recristallisé dans l'oxyde d'isopropyle et dans l'éther de pétrole). Son spectre infrarouge montre les maximums d'absorption suivants : 3,5, 5,8, 6,2, 7,4, 7,75, 8,1, 8,5, 8,7, 9,2, 9,4, 9,65, 9,8, 10,2, 10,9, 11,5, 12,7, 13 et 13,5 μ.

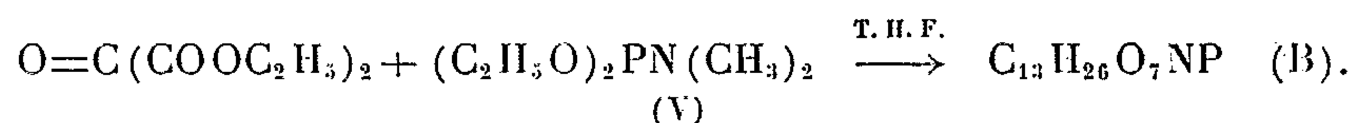
b. Réaction du mésoxalate d'éthyle et de P $(NMe_2)_3$. — Contrairement aux transformations du type (I) et (III), cette réaction est exothermique, comme celle du type (II), mais elle s'apparente à (III) car elle conduit à un composé d'addition.



$$O{=}C(COOC_2H_5)_2 + P[N(CH_3)_2]_3 \xrightarrow[40^\circ]{\text{Tétrahydrofuranne}} 85\,\%\ C_{13}H_{28}O_5N_3P \quad (A).$$
$$\text{(IV)}$$

Ce composé, recristallisé dans le T. H. F. ou le mélange T. H. F. oxyde d'isopropyle, fond à 122°; il est très hygroscopique et hydrolysable, altérable à l'air.

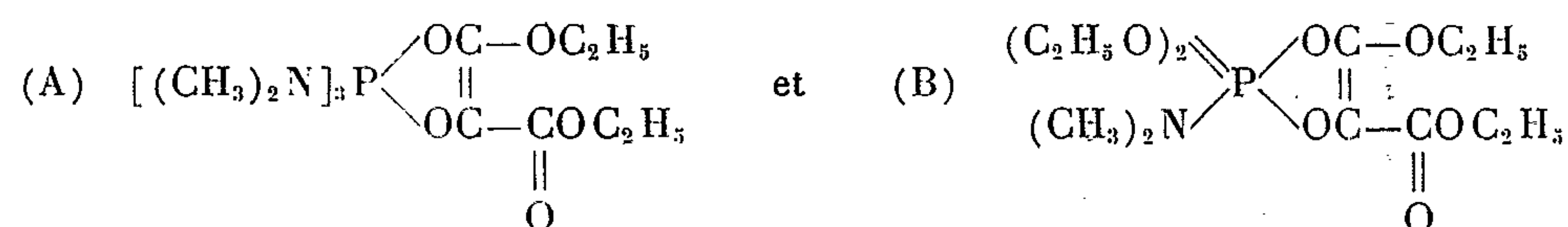
L'emploi d'un amide ester de l'acide phosphoreux $(C_2H_5O)_2\ PN(CH_3)_2$ permet d'isoler un composé plus stable et montre également que ce type de réaction se déroule en deux phases observables du point de vue calorimétrique. On a dans le tétrahydrofuranne, par addition des réactifs, une première réaction exothermique qui conduit vraisemblablement à un complexe de transition. Lorsqu'on chasse le solvant il se déclenche une deuxième réaction exothermique qui conduit au produit final avec un rendement de 91,5 %.



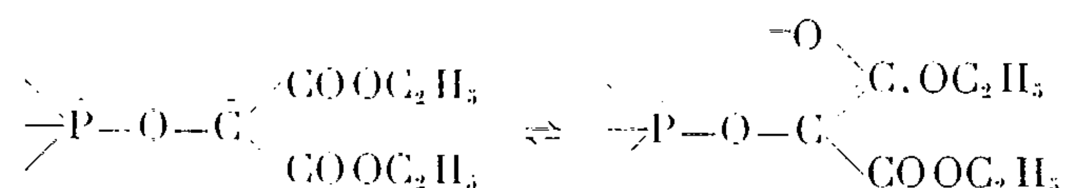
$$O{=}C(COOC_2H_5)_2 + (C_2H_5O)_2PN(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{T. H. F.}} C_{13}H_{26}O_7NP \quad (B).$$
$$\text{(V)}$$

Ce corps, $\text{É}_{0,5}$ 132°; d_{17}^{17} 1,1324; $n_D^{17,5}$ 1,443, montre en infrarouge les maximums suivants : 3,4, 5,7, 6,8, 6,9, 7,2, 7,3, 7,65, 8, 8,2, 8,8, 9,1, 9,7 à 10, 10,3, 10,9, 11,2, 11,4, 12,7, 13,4 et 14,1 μ. En milieu aqueux neutre il n'est pas hydrolysé.

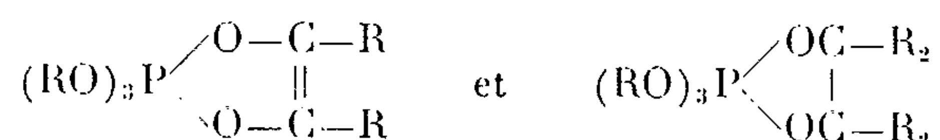
Les formules développées proposées pour les composés (A) et (B) des réactions (IV) et (V) sont les suivantes :



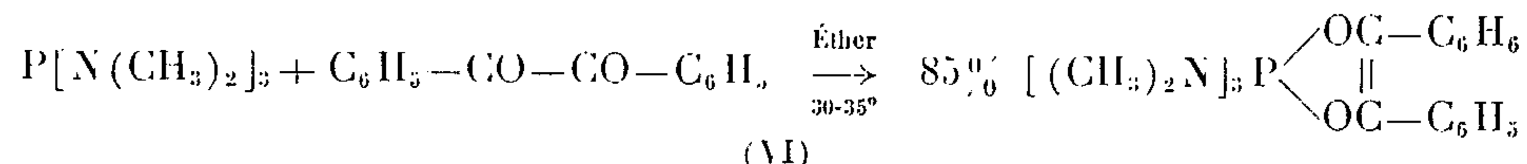
avec un état transitoire :



c. Réaction du benzile et de P $(NMe_2)_3$. — Kukhtin et coll. ([3]), ainsi que Ramirez et coll. ([4]) ont décrit les réactions des tri-alcoyle-phosphites $(RO)_3P$ avec les α-dicétones; ces auteurs ont montré que ces réactions conduisaient à des composés d'addition où le phosphore est à l'état pentavalent, les oxyphosphoranes cycliques insaturés ou saturés



Les amides et les esters de l'acide phosphoreux présentent très souvent une similitude réactionnelle. C'est ainsi que la tris-diméthylaminophosphine donne avec le benzile (et également le diacétyle) un composé d'addition



cette réaction exothermique conduit à un corps extrêmement sensible à l'air et à l'eau, qui cristallise bien dans l'éther; ce composé, de couleur jaune paille, fond à 105°; il présente dans l'infrarouge les maximums d'absorption suivants : 3,5, 5,9, 6,1, 6,3, 6,7, 6,9, 7,3, 7,5, 7,7, 7,9, 8,3, 8,7, 8,9, 9, 9,4, 9,8, 10,1, 10,2, 10,5, 11, 12,8, 13, 13,2, 13,5, 14, 14,4 et 14,9 μ.

L'hydrolyse en milieu neutre du composé d'addition obtenu dans la réaction (VI) donne de la benzoïne $C_6H_5CHOHCOC_6H_5$ réalisant, de ce fait, en deux étapes la réduction du benzile.

La partie expérimentale et le détail du mécanisme de ces réactions seront publiés ultérieurement au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) R. Burgada, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1532.

([2]) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 374.

([3]) V. A. Kukhtin, K. M. Kirillova, R. R. Shagidullin, Yu-Yu-Samitov, N. A. Lyazima et N. F. Rakova, *Zh. Obshch. khim.*, 32, 1962, p. 2039 (*C. A.*, 1963, p. 4543a).

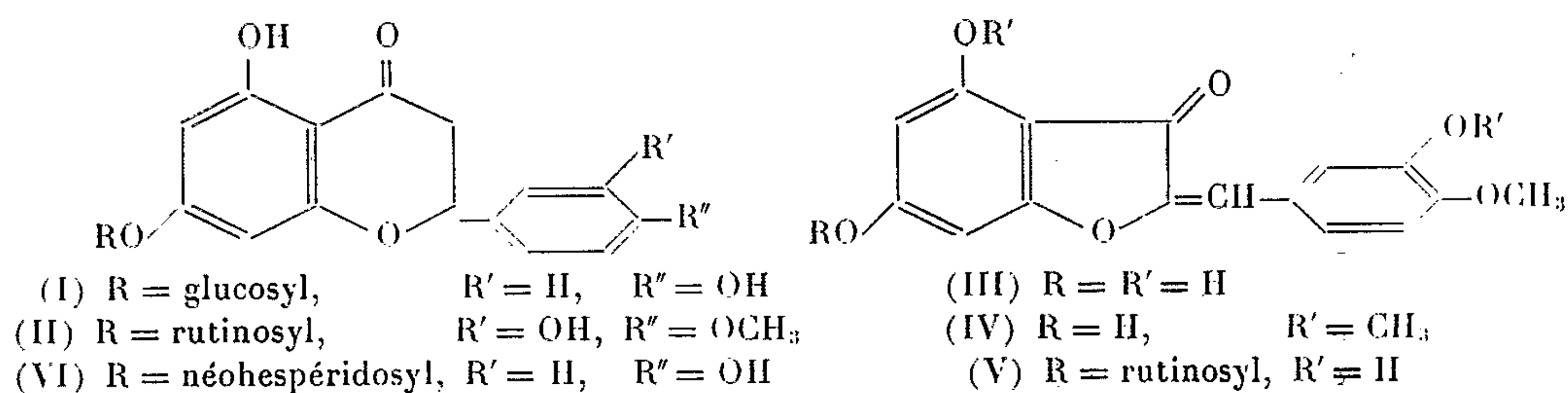
([4]) F. Ramirez et N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, p. 2652.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation du rutinoside-6 de la trihydroxy-3'.4.6 méthoxy-4' aurone dans l'oxydation de l'hespéridine par l'eau oxygénée alcaline.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Andrée Durix**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxydation de l'hespéridine par l'eau oxygénée alcaline donne lieu non seulement à une hydroxylation en 3, mais à la formation de l'aurone correspondante, contrairement à l'oxydation de la naringine.

L'oxydation des hydroxy-2' chalcones par l'eau oxygénée en milieu alcalin, connue sous le nom de réaction d'Algar-Flynn-Oyamada [(1), (2)], donne naissance à des produits très divers suivant le mode de substitution des chalcones et les conditions opératoires : flavonols [(1), (2)], hydroxy-3 flavanones (3), aurones (4), hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 et aryl-2 carboxy-3 coumarones (5). Cette réaction est applicable aux flavanones isomérisables en hydroxy-2' chalcones en milieu alcalin. Guider, Simpson et Thomas (6) ont ainsi transformé la sakuranétine (dihydroxy-4'.5 méthoxy-7 flavanone) en hydroxy-3 flavanone correspondante, et Pachéco a étendu cette réaction aux glycosides-7 de flavanones : prunine (I) (7), hespéridine (II) (8), isosakuranine (I, R″ = OCH_3) (9), passant ainsi aux glycosides des flavonols correspondants par oxydation des glycosides d'hydroxy-3 flavanones intermédiaires par le bisulfite de sodium à chaud.



(I) R = glucosyl, R' = H, R″ = OH
(II) R = rutinosyl, R' = OH, R″ = OCH_3
(VI) R = néohespéridosyl, R' = H, R″ = OH
(III) R = R' = H
(IV) R = H, R' = CH_3
(V) R = rutinosyl, R' = H

En étudiant par chromatographie sur papier les produits formés par oxydation à 0° d'une solution à 10 % d'hespéridine dans la soude 2 N par 10 % d'eau oxygénée à 130 volumes, nous avons constaté la présence d'une importante tache jaune, présentant en lumière ultraviolette une fluorescence jaune vert, virant à l'orangé en présence d'ammoniac. La substance obtenue par élution de cette tache présente le spectre ultraviolet caractéristique d'une aurone (10). Nous avons pu séparer cette substance des autres produits d'oxydation grâce au procédé précédemment mis en œuvre dans notre laboratoire pour l'isolement d'un glycoside d'aurone à partir des extraits d'écorce de citron (11), c'est-à-dire par chromatographie de la solution aqueuse préalablement désionisée, sur une colonne de poudre de bois « Solka-Floc » et lavage à l'eau pure. On recueille des fractions présentant un spectre d'hydroxy-3 flavanone ($\lambda_{max}^{H_2O}$ 283 mμ), puis d'aurone (410 mμ) et enfin de flavonol (255 et 365 mμ).

Les fractions « aurone » regroupées, concentrées et lyophilisées donnent une poudre orangée (Rdt 10 %) très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, F 178-180° (déc.) spectre ultraviolet : λ_{max}^{alcool} 257 et 402 mμ, avec inflexions à 270 et 325 mμ; $\lambda_{max}^{AlCl_3}$ 265, 347 et 458 mμ; $\lambda_{max}^{C_2H_5ONa}$ 287, 333 et 442 mμ; $\lambda_{max}^{CH_3COONa}$ 348 et 428 mμ, avec inflexion à 270 mμ.

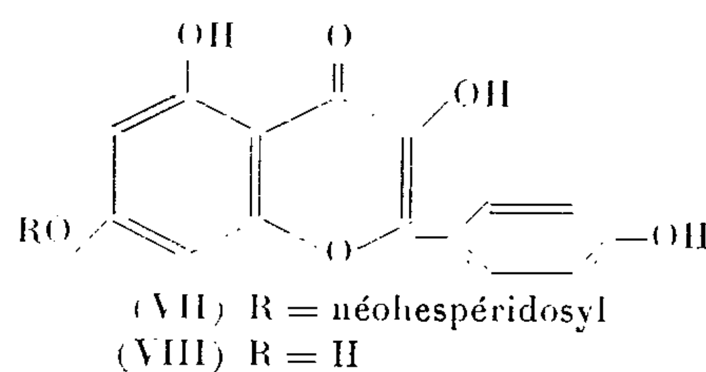
Ce produit ne donne qu'une seule tache par chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans les solvants suivants : *n*-butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50), R_f 0,39; acide acétique 15 %, R_f 0,21; acide acétique 30 %, R_f 0,45.

Son hydrolyse acide (HCl 2 N, 100°, 2 h) conduit à un mélange de glucose et de rhamnose, identifiés par chromatographie sur papier, et à un aglycone extractible par l'acétate d'éthyle, ne présentant pas de fusion nette, spectre ultraviolet : λ_{max}^{alcool} 273 et 398 mμ avec inflexion à 340 mμ; $\lambda_{max}^{AlCl_3}$ 402 et 454 mμ; $\lambda_{max}^{C_2H_5ONa}$ 333 et 414 mμ; $\lambda_{max}^{CH_3COONa}$ 410 mμ. La chromatographie sur papier Whatman n° 1 ne donne qu'une tache dans les solvants suivants : *n*-butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50), R_f, 0,73; phénol-eau (73-27), R_f 0,81; acide acétique 30 %, R_f 0,08; acide acétique 60 %, R_f 0,44.

Les déplacements du spectre ultraviolet [10] et l'identification chromatographique de la phloroglucine et de l'acide isovanillique dans les produits de microfusion alcaline montrent que cet aglycone ne peut être que la trihydroxy-3'.4.6 méthoxy-4' aurone (III) non encore décrite. Cette structure et la position en 6 des sucres dans le glycoside a été établie par méthylation et hydrolyse acide. L'aglycone méthylé obtenu a été identifié à l'hydroxy-6 triméthoxy-3'.4.4' aurone (IV) par comparaison directe avec un échantillon synthétique.

Ces résultats et ceux de l'hydrolyse du glycoside initial permettent de conclure que ce glycoside d'aurone dérive directement de l'hespéridine et doit être par conséquent le *rutinoside-6 de la trihydroxy-3'.4.6 méthoxy-4' aurone* (V).

Ce comportement de l'hespéridine nous a amenés à examiner celui de la naringine (VI) dans les mêmes conditions. Par chromatographie sur papier nous n'avons pas observé dans ce cas la présence d'aurone, mais seulement d'hydroxy-3 flavanone et de flavonol. Ce dernier a pu être isolé après traitement par le bisulfite de sodium suivant [7] et chromatographie sur poudre de bois. Le *néohespéridoside-7 du kaempférol* (VII) :



(VII) R = néohespéridosyl
(VIII) R = H

ainsi obtenu se présente sous forme de fines aiguilles jaunes pâle (alcool), F 190-197° (Kofler), spectre ultraviolet : λ_{max}^{alcool} 268 et 367 mμ, avec inflexion à 330 mμ.

Analyse : $C_{27}H_{32}O_{14}$, $2H_2O$, calculé %, C 51,34; H 5,54; trouvé %, C 51,46; H 5,63. La chromatographie sur papier Whatman n° 1 ne donne qu'une seule tache dans les systèmes suivants : *n*-butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50), R_f 0,45; acide acétique 15 %, R_f 0,56. Par hydrolyse acide, on obtient du kaempférol (VIII) identifié par comparaison directe avec un échantillon authentique.

(*) Séance du 4 mai 1964.
(1) J. Algar et J. P. Flynn, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 42 B, 1934, p. 1.
(2) T. Oyamada, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1934, p. 1256.
(3) M. Murakami et T. Irie, *Proc. Imp. Acad.* (Tokyo), 11, 1935, p. 229.
(4) T. A. Geissman et D. K. Fukushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1686.
(5) B. Cummins, D. M. X. Donnelly, E. M. Philbin, J. Swirski, T. S. Wheeler et R. K. Wilson, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 348.
(6) *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 170.
(7) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1077.
(8) H. Pacheco et A. Grouiller, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3432.
(9) H. Pacheco et A. Grouiller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4927.
(10) L. Jurd, *in* T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 135.
(11) J. Chopin, G. Dellamonica et P. Lebreton, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 534.

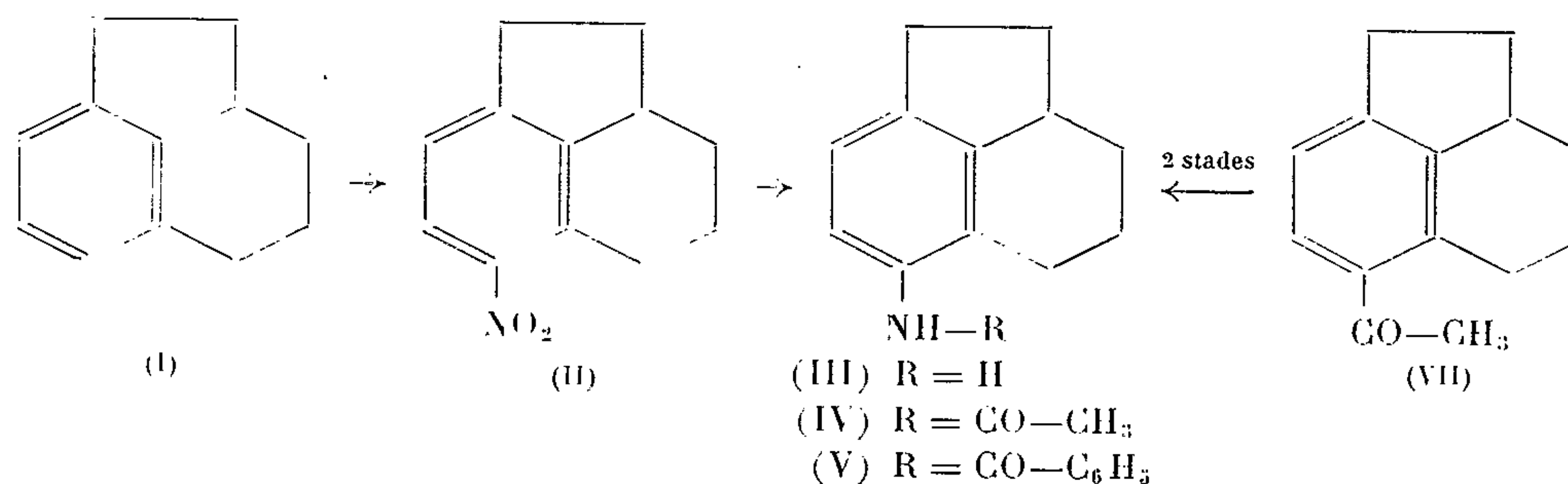
(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation dans les réactions de substitution du tétraphtène*, Note (*) de MM. **Vo-Khac Long**, **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Nguyen D. Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le tétraphtène (tétrahydro-3.4.5.11 acénaphtène), bien qu'étant un benzène-1.2.3-trisubstitué, se comporte, dans ses réactions de substitution (acylations, succinoylation, nitration), très différemment de l'hémimellitène (triméthyl-1.2.3 benzène), ces réactions se faisant préférentiellement en position 6. Des applications de cette particularité à la synthèse de composés polycycliques sont indiquées.

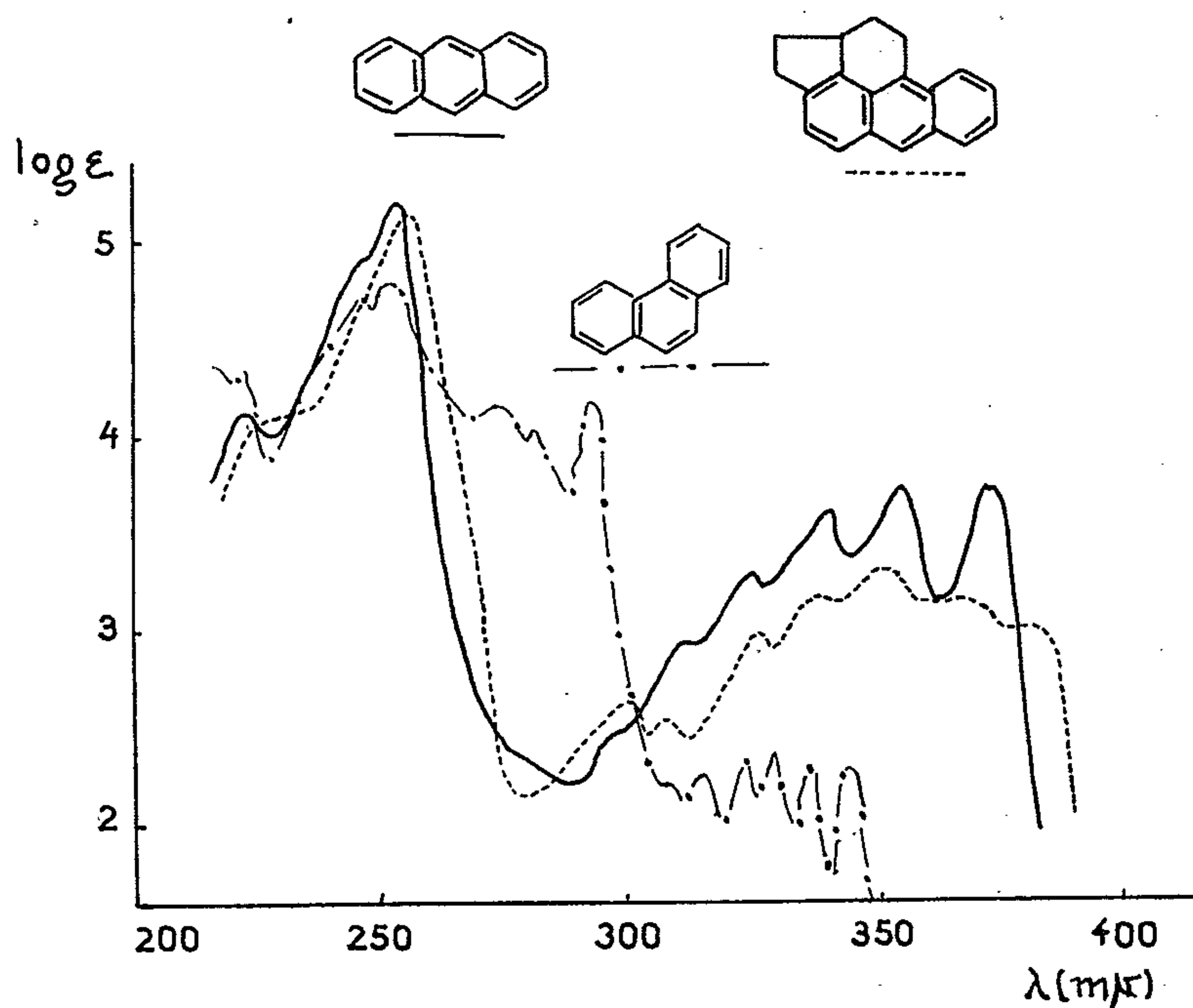
Le tétraphtène (ou tétrahydro-3.4.5.11 acénaphtène) (I) est une molécule dont il était intéressant d'examiner le comportement dans les réactions de substitution, car cet hydrocarbure peut être considéré comme un benzène 1.2.3-trialcoylé, analogue à l'hémimellitène. Or, récemment, il a été montré que plusieurs réactions de l'hémimellitène sont anormales, en ce sens qu'elles indiquent une plus grande facilité de substitution en position 5 (*méta*) que sur la position 4 (*para*), théoriquement la plus réactive des deux : par exemple, l'hémimellitène donne très facilement, par nitration, du dinitro-4.5 triméthyl-1.2.3 benzène [1], et, par succinoylation, un mélange de deux acides β-aroylpropioniques dans lequel prédomine le dérivé 5-substitué [2]. La présente Note montre qu'il n'en est pas de même dans le cas du tétraphtène, qui, dans ces mêmes réactions et dans des réactions analogues, est attaqué préférentiellement en position 6 (analogue à la position 4 chez l'hémimellitène).

Par exemple, lorsqu'on traite le tétraphtène par l'acide nitrique fumant ($d = 1,49$) en milieu acide acétique et à froid, on obtient facilement un dérivé *mononitré*, $\acute{E}_{15}$ 210°, cristallisant de l'hexane en prismes incolores, F 46°, qui doit être le *nitro*-6 *tétraphtène* (II) ($C_{12}H_{13}NO_2$, calculé %, N 6,9; trouvé %, N 6,8). En effet, réduit par le fer et l'acide chlorhydrique, il fournit une *amine*, liquide huileux jaune pâle, $\acute{E}_{13}$ 171-172° ($C_{12}H_{15}N$, calculé %, N 8,1; trouvé %, N 8,1) qui doit être l'*amino*-6 *tétraphtène* (III), puisque son dérivé N-acétylé (cristallisant de l'éthanol en aiguilles incolores, F 162°) est identique à l'*acétamino*-6 *tétraphtène* (IV) [qu'on obtient en effectuant une transposition de Beckmann (avec Cl_5P dans l'éther) sur l'oxime de l'acétyl-6 tétraphtène (VII), cétone dont la

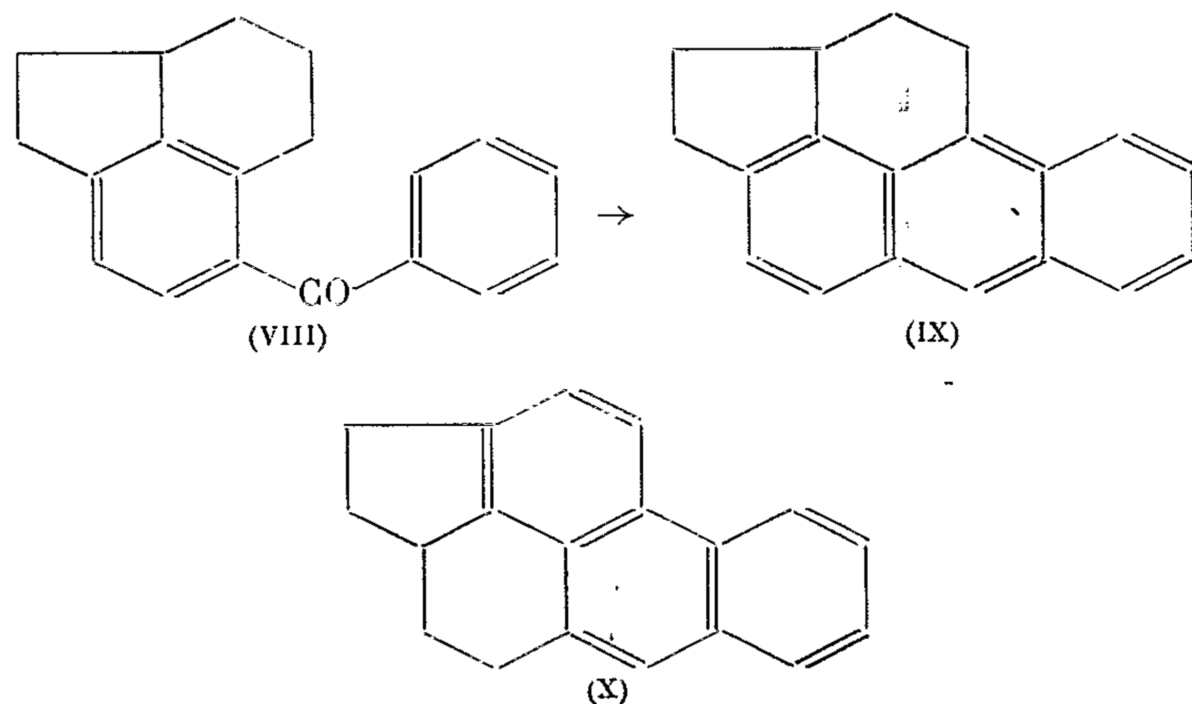


structure a été fixée par déshydrogénation en acétyl-5 acénaphtène ([3])] ($C_{14}H_{17}NO$, calculé %, N 6,5; trouvé %, N 6,6); le *chlorhydrate d'amino*-6 *tétraphtène* fond à 191°.

De même, la réaction de Friedel-Crafts du chlorure de benzoyle sur le tétraphtène, à froid, en milieu sulfure de carbone, et en présence de Cl_3Al, fournit une cétone qui doit être le *benzoyl*-6 *tétraphtène* (VIII), huile

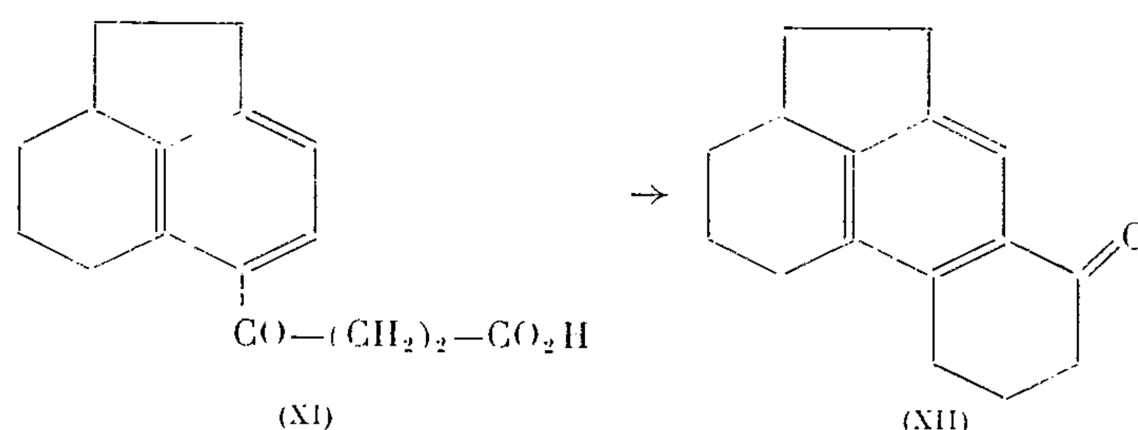


visqueuse jaune pâle, $\acute{E}_{10}$ 229-230°, $n_D^{24} = 1{,}6190$ ($C_{19}H_{18}O$, calculé %, C 87,0; H 6,9; trouvé %, C 86,7; H 7,2); en effet, son *oxime*, qui cristallise de l'éthanol en aiguilles incolores, F 150°, donne, par transposition de Beckmann (au moyen de Cl_5P dans l'éther), du *benzoylamino*-6 *tétraphtène* (V) cristallisant du cyclohexane en aiguilles incolores F 214° ($C_{19}H_{19}NO$, calculé %, N 5,0; trouvé %, N 5,1) identiques au produit de la N-benzoylation de l'amino-6 tétraphtène. La pyrolyse de la



cétone (VIII), faite dans les conditions de la réaction d'Elbs, est aisée, et fournit un *hydrocarbure* cristallisant de l'hexane en aiguilles jaune très pâle, F 91° ($C_{19}H_{16}$, calculé %, C 93,4; H 6,6; trouvé %, C 93,0; H 6,5) dont le *picrate* cristallise du méthanol en aiguilles rouge orangé F 110° ($C_{25}H_{19}N_3O_7$, calculé %, C 63,5; H 4,1; N 8,9; trouvé %, C 63,1; H 4,1; N 8,9). Cet hydrocarbure doit être le *dihydro*-1.2 *acé*-3.4 3H-*benzo* [*d, e*] *anthracène* (IX), car son spectre d'absorption dans l'ultraviolet (*voir* figure) est de nature anthracénique; son spectre de masse est caractérisé par un pic situé à 244, ce qui confirme le poids moléculaire, et son spectre de résonance magnétique nucléaire indique la présence de sept protons aromatiques et de neuf protons alicycliques. Enfin, la présence d'un pic à $8{,}33.10^{-6}$ (référence : tétraméthylsilane) semble pouvoir être attribué au proton occupant la position *méso*-anthracénique ([4]). Ces données confirment la formule (IX) attribuée à notre hydrocarbure, de préférence à une structure phénanthrénique (X) qu'on pouvait également envisager étant donné la propension bien connue du dihydrobenzanthrène à s'isomériser en triméthylène-1.9 phénanthrène ([5]). L'obtention d'un hydrocarbure anthracénique (IX) à partir de la cétone (VIII) est ainsi également un phénomène « anormal », puisqu'on devrait aboutir plutôt à la structure (X).

Enfin, dans la réaction de l'anhydride succinique sur le tétraphtène en milieu nitrobenzène et en présence de Cl_3Al à froid, on obtient, avec un rendement de plus de 90 %, l'acide *β-tétraphtoyl-6 propionique* (XI), cristallisant de l'éthanol en prismes incolores, F 184° ($C_{16}H_{18}O_3$, calculé %, C 74,4; H 7,0; trouvé %, C 74,3; H 7,1); cet acide a été réduit par l'hydrate d'hydrazine et la potasse en milieu diéthylèneglycol en acide γ-tétraphtyl-6 butyrique que nous n'avons pas purifié, mais qui a été aisément cyclisé par l'acide polyphosphorique en céto-1 *hexahydro*-1.2.3.4.5.6.7.8 *acé*-8.9 *phénanthrène* (XII), cristallisant de l'éthanol en aiguilles incolores, F 94° ($C_{16}H_{18}O$, calculé %, C 84,9; H 8,0; trouvé %, C 84,9; H 8,1).



Le comportement du tétraphtène, comparé à celui de l'hémimellitène et même à celui de la tétraline, relève sans doute de la conformation particulière que confère à la molécule de tétraphtène la présence d'un noyau hexahydroindénique.

....

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) N. P. Buu-Hoï, P. Jacquignon et O. Roussel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4193.
(2) N. P. Buu-Hoï, G. Saint-Ruf et M. Dufour, *J. Chem. Soc.* (sous presse).
(3) J. von Braun et G. Kirschbaum, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 1680.
(4) P. Durand, J. Parello et N. P. Buu-Hoï, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2438.
(5) E. Clar et F. Furnari, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 65, 1932, p. 1420.

(Institut de Chimie des Substances naturelles du Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxyde azotique*, NO, *comme agent de diazotation. Application au cas de l'amino-9 anthracène. Description de l'azo-9.9' anthracène.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jacques Barcelo**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il est possible de diazoter l'amino-9 anthracène I, selon un processus radicalaire, en traitant une solution éthérée de cette amine, saturée de NO, par un oxydant tel que PbO_2 ou encore NO_2 formé extemporanément par action de l'air sur la solution. Les sels de diazonium obtenus sont très sensibles à l'hydrolyse mais le fluoborate IV présente les propriétés attendues et, en particulier, peut être réduit en azo-9.9'-anthracène, X, qui n'était pas connu.

Une transformation, quasi intégrale, de l'amino-9 phényl-10 anthracène, II, en sel de diazonium a été précédemment réalisée par un simple barbotage d'oxyde azotique NO dans une suspension éthérée du chlorhydrate de l'amine ([1]). Très probablement, cette diazotation d'un type nouveau impliquait tout d'abord une oxydation du chlorhydrate par NO avec formation d'un radical « amménium », puis la combinaison immédiate de ce radical avec une seconde molécule de NO qui conduisait à l'acide conjugué d'une nitrosamine se déshydratant instantanément en cation diazonium (*schéma b*).

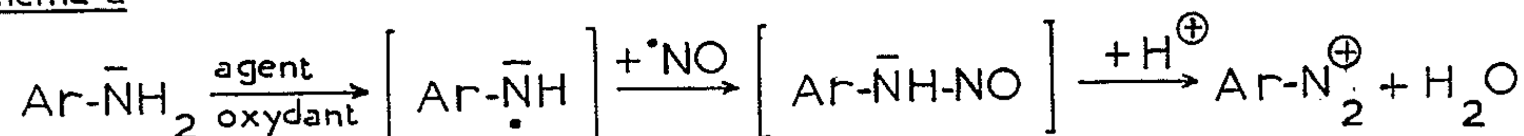
On sait que l'action du nitrite d'amyle en milieu CH_3CO_2H/HCl sur l'amino-9 anthracène I n'aboutit qu'à des mélanges d'anthraquinone et de dianthrone diimine III ([2]) et il était par suite indiqué d'essayer de diazoter cette amine par notre nouveau procédé. Toutefois, nous avons bientôt constaté que le barbotage de NO restait sans effet, tant sur le chlorhydrate que sur l'amine libre en milieu éthéré.

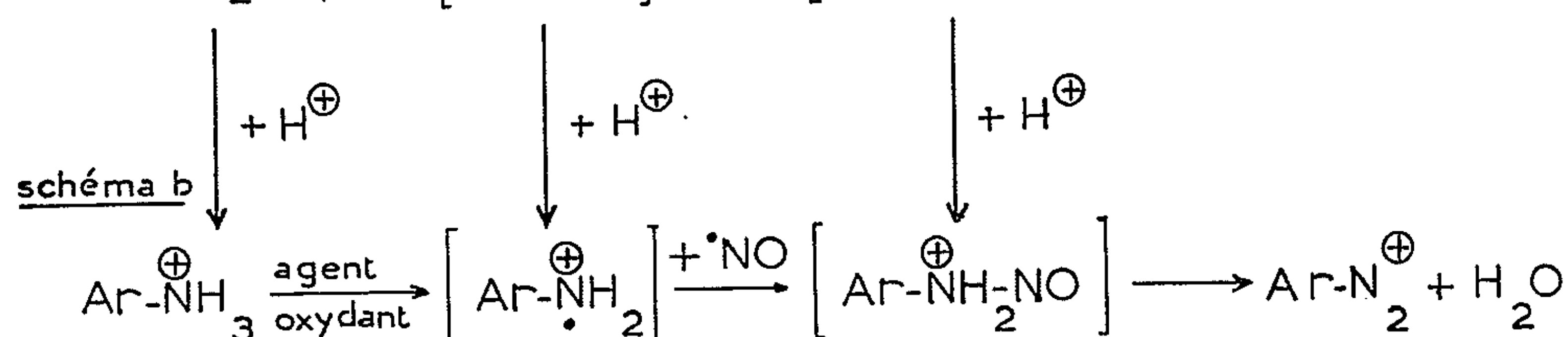
On pouvait supposer que l'action oxydante de NO était insuffisante, dans ce cas, pour réaliser la première étape de la réaction, c'est-à-dire la transformation en radical. Nous avons donc envisagé de substituer à NO un oxydant plus énergique que lui et nous avons choisi en premier lieu PbO_2. Il paraissait alors approprié d'opérer non pas sur le sel, mais sur l'amine libre.

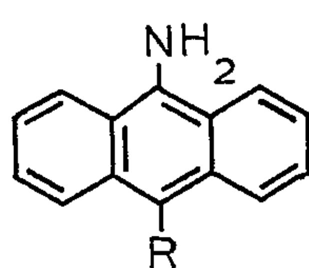
Effectivement, l'addition de PbO_2 finement divisé, en suspension dans l'éther anhydre, à une solution éthérée d'amino-9 anthracène, I, saturée de NO à l'abri de l'air, détermine une transformation qui se traduit par la disparition rapide de la fluorescence verte caractéristique de l'amine. La solution rouge orangé obtenue, après élimination de l'excès de NO et filtration du résidu minéral, devait contenir un précurseur du cation diazonium, vraisemblablement la nitrosamine, car, par traitement aux acides, elle fournissait des précipités orangés renfermant les sels d'anthracène diazonium-9. Mais il s'y trouvait également de la dianthrone diimine III, ce qui s'explique par la considération du processus de diazotation (*schéma a*). Comme précédemment, celui-ci devait comporter deux

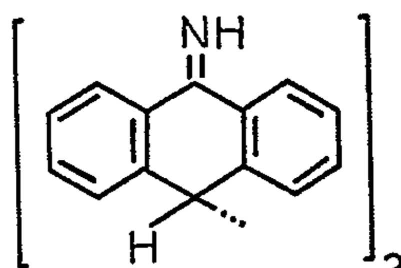
étapes : une oxydation suivie de la soudure du radical formé avec NO, mais le composé de départ étant cette fois l'amine libre, le radical mésomère intermédiaire n'était pas chargé et il subissait une réaction partielle de doublement au carbone conduisant à III.

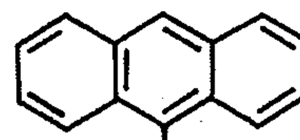
schéma a







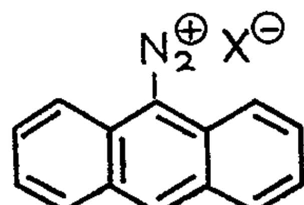


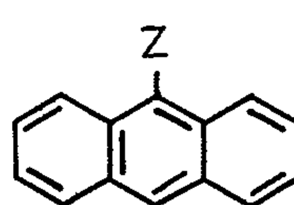


I , R = H
II , R = C_6H_5

III

X





IV, $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$
V, $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$
VI, $X^{\ominus} = SO_4H^{\ominus}$

VII, Z = OH
VIII, Z = F
IX, Z = Br

Parmi les sels d'anthracène diazonium-9, le plus avantageux à préparer est le fluoborate IV, $C_{14}H_9N_2^+BF_4^-$, qui précipitait sensiblement pur (Rdt 65 %) par simple agitation de la solution éthérée avec HBF_4 en solution aqueuse à 34 %. Après dissolution dans l'acétonitrile et reprécipitation à l'éther, il se présente en cristaux orangés, F_{inst} 215° (décomp.). Ce fluoborate se décompose assez rapidement dans l'eau en donnant un mélange complexe de produits, parmi lesquels nous avons caractérisé l'anthraquinone et l'anthracène; toutefois, il est possible de le copuler sur le β-naphtolate de sodium en solution aqueuse, ce qui donne l'azoïque correspondant, $C_{24}H_{16}N_2O$, en cristaux violet noir, F_{inst} 230-231° (Rdt 60 %).

Les autres sels de diazonium, chlorure V ou sulfate VI, pouvaient être obtenus en soumettant la solution éthérée à un barbotage d'acide chlorhydrique sec ou en lui ajoutant H_2SO_4 concentré dans l'éther, mais ils étaient souillés des sels de dianthrone diimine qui précipitaient simultanément. De plus, ils paraissaient extrêmement sensibles à l'hydrolyse. En effet, le traitement des précipités par l'eau provoquait une effervescence

immédiate et, après agitation, on retrouvait dans la solution aqueuse la dianthrone diimine III sous forme salifiée, tandis que l'insoluble était constitué d'anthrone et d'anthraquinone. Parmi ces composés, le premier, au moins, était certainement issu de l'anthranol VII, produit instable auquel doit conduire l'hydrolyse du diazocation anthracénique. La présence de ce dernier dans les précipités était néanmoins établie par le test de copulation avec le β-naphtol et par les spectres infrarouges (huile de vaseline) qui présentaient, comme celui du fluoborate IV, une bande intense à 2 200 cm^{-1}, caractéristique du groupement diazonium.

On peut encore diazoter l'amino-9 anthracène I par l'oxyde azotique sans utiliser PbO_2, en se contentant d'agiter à l'air une solution éthérée d'amine préalablement saturée de NO. On observe, dans ces conditions, la formation immédiate d'un précipité orangé qu'on peut transformer en fluoborate IV (Rdt 65 %), par traitement avec la solution aqueuse de HBF_4. Ce précipité contient sans doute le nitrite (ou le nitrate) de diazonium et il paraît probable que la diazotation s'effectue, là aussi, selon le *schéma a*, avec comme oxydant NO_2 formé extemporanément aux dépens de NO.

Il est à remarquer que ce dernier procédé n'est pas sans rappeler la méthode originale de Griess, qui utilisait pour diazoter les amines aromatiques l'anhydride azoteux N_2O_3 [3]. Dans les conditions utilisées, N_2O_3 est dissocié à 90 % en NO et NO_2 et l'on peut se demander si les diazotations observées ne s'effectuaient pas, au moins partiellement, selon le processus radicalaire (*a* ou *b*) que nous appliquons. Nous avons vérifié qu'en traitant l'amino-9 anthracène I, sous forme libre ou salifiée, par N_2O_3, il se formait effectivement un sel de diazonium, mais le rendement ne dépassait pas 20 à 25 %. Bien que le milieu contienne une certaine quantité du réactif N_2O_3, on peut penser que la diazotation résulte, là encore, de l'intervention indispensable du radical NO, puisque les diverses espèces électrophiles qui sont produites par action des acides sur les nitrites ne donnent pas la transformation, ainsi que Kaufler et Suchannek l'avaient remarqué [2] et que nous avons pris soin de le vérifier. La diminution du rendement par rapport à celui de notre technique tient probablement à ce qu'une trop forte proportion de NO_2 favorise les réactions accessoires du radical mésomère intermédiaire aux dépens de sa combinaison avec NO.

Outre la copulation et l'hydrolyse déjà signalées, le fluoborate d'anthracène diazonium-9, IV, présentait les propriétés attendues pour un composé de ce genre. Par chauffage dans le vide vers 140°, il se décomposait en fournissant un composé en aiguilles faiblement jaunes, dont le point de fusion instantanée se fixait à 102-103°, et qui est certainement le fluoro-9 anthracène, VIII, $C_{14}H_9F$, bien que ce dérivé ait été précédemment signalé [4] comme fondant à 110°. La méthode d'obtention des dérivés fluorés selon Schiemann est en effet connue pour ne pas donner lieu à transposition; de plus, étant donné cet écart des points de fusion, il nous

a paru nécessaire de rechercher dans la R. M. N. un argument supplémentaire de la présence en méso de l'atome de fluor dans notre produit. Le spectre de celui-ci était en fait très analogue à celui du bromo-9 anthracène, IX, l'unique atome d'hydrogène qui reste en position 10 apparaissant sensiblement à la même fréquence chez les deux dérivés [$\delta = 8{,}16.10^{-6}$ avec δ (T. M. S.) = 0, solvant $CDCl_3$].

Par ailleurs, en dépit de sa sensibilité à l'hydrolyse, nous avons pu réduire partiellement le fluoborate IV en azo-9.9′ anthracène, X, $C_{28}H_{18}N_2$, terme de base des azoïques bis-mésoanthracéniques, qui n'était pas encore décrit. Ainsi, après addition de chlorure cuivreux à une suspension de fluoborate dans l'eau, cet azoïque était isolé avec un rendement de 30 %, en cristaux violacés (*voir* spectre, *fig.* 1), F_{inst} 347-348° (benzène), à côté d'anthracène et d'anthraquinone.

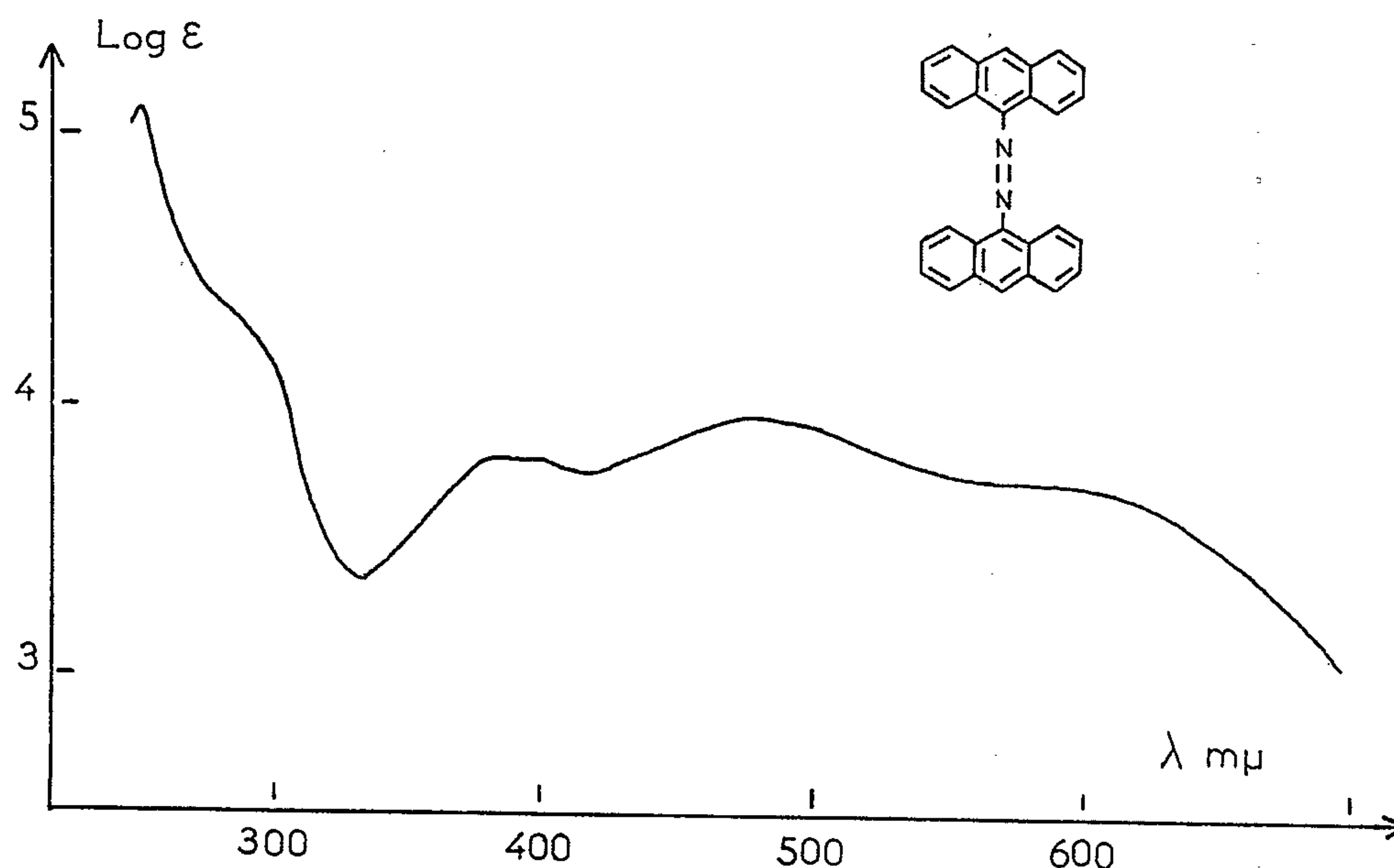


Fig. 1. — Spectre ultraviolet et visible de l'azo-9.9′ anthracène, X. (Solvant : $CHCl_3$; spectrophotomètre Cary n° 11.)

La diazotation radicalaire par l'oxyde azotique que nous rapportons ici est applicable à des amines facilement oxydables appartenant à d'autres séries que celle de l'anthracène. Nous nous attachons actuellement à en décrire de nouveaux exemples d'utilisation.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) J. Rigaudy et J. Barcelo, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1529.
(2) F. Kaufler et W. Suchannek, *Ber.*, 40, 1907, p. 529.
(3) P. Griess, *Ann. Chem.*, 106, 1858, p. 123.
(4) B. S. Garvey Jr., L. F. Halley et C. F. H. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1827.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi de nouveaux complexes halogéno-amino-cuivreux dans la chimie des acétyléniques vrais.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Charles Dufraisse.

En présence d'halohydrates d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, le chlorure et le bromure cuivreux sont extrêmement solubles dans les alcools et les dérivés carbonylés. Il y a formation de complexes qu'il est possible d'isoler à l'état cristallisé. Les solutions alcooliques ou acétoniques de ces complexes constituent des réactifs de choix des acétyléniques vrais.

On sait que les spécialistes de la chimie des acétyléniques vrais utilisent fréquemment les sels cuivreux sous forme de complexes en solutions aqueuses : solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque, ou dans l'eau en présence de chlorure d'ammonium et d'acide chlorhydrique. Malheureusement ces réactifs présentent pour l'organicien un défaut commun : le milieu aqueux qui pose la plupart du temps un problème ardu de miscibilité.

Les sels cuivreux sont encore utilisés en suspension dans le milieu réactionnel et en solution dans certaines amines, telle que la N-méthylpyrrolidine. Mais ces techniques donnent souvent de moins bons résultats que l'emploi de la classique solution ammoniacale.

Dans une certaine mesure il est possible de remplacer les sels cuivreux par les sels d'argent. Si l'on désire travailler dans un solvant organique usuel on peut, par exemple, profiter de la faible solubilité de nitrate d'argent dans les alcools. Mais la quantité d'alcool est alors nécessairement importante par rapport à l'acétylénique mis en œuvre, ce qui est fort gênant.

Ces quelques considérations font ressortir l'intérêt considérable que présenterait pour le chimiste organicien la mise en solution d'un sel cuivreux dans un solvant organique usuel. Cette réalisation et quelques applications qui en découlent font l'objet de cette Note.

En présence d'une quantité équimoléculaire d'halohydrates d'amines divers, le chlorure et le bromure cuivreux sont très solubles dans les alcools et les dérivés carbonylés. Il y a formation de véritables complexes qui, si la concentration est suffisante, cristallisent en aiguilles blanches s'oxydant rapidement au contact de l'air. La stœchiométrie de la préparation permet d'attribuer sans ambiguïté à ces complexes les formules brutes suivantes, correspondant aux trois classes d'amines : (CuX, NH_2R, HX), (CuX, NHR_2, HX) et (CuX, NR_3, HX) où X représente du chlore ou du brome et R un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique. Nous proposons le nom de « complexes halogéno-amino-cuivreux » pour désigner ces produits nouveaux.

D'un premier travail nous avons dégagé les applications suivantes :

Analyse. — Les solutions alcooliques ou hydroalcooliques de complexes sont, en présence d'amine libre, d'excellents réactifs des acétyléniques vrais. Alors que la solution ammoniacale de chlorure cuivreux ne donne régulièrement de précipité qu'avec les hydrocarbures, nos réactifs, par contre, conduisent à des dérivés insolubles dans presque tous les cas. L'analyse montre que la précipitation se fait avec une mole de CuCl.

Purification des acétyléniques vrais. — Les mêmes solutions de complexes conviennent parfaitement bien à l'extraction ou à la purification des acétyléniques vrais. A titre d'exemple, un propylpropynylcarbinol à 20 % d'impuretés, traité par une solution de complexe chlorure cuivreux-chlorhydrate de diéthylamine dans le méthanol, en présence d'amine libre, conduit à C_3H_7—CHOH—CH_2—C≡CCu, CuCl, à partir duquel on régénère un alcool à 97 %; le rendement est à peu près quantitatif.

Oxydation duplicative des acétyléniques vrais. — Elle est réalisée très facilement dans l'alcool en présence d'une quantité catalytique de complexe. L'intérêt de cette méthode par rapport aux analogues décrites dans la littérature [(1), (2)] réside dans le fait que l'opération se poursuit en milieu homogène. Citons la préparation de deux glycols nouveaux : le tétraphényl-1.1.8.8 octadyine-3.5 diol-1.8 (F 177°) et le diméthyl-2.9 décadyine-4.6 diol-2.9 (F 94°).

Isomérisation des bromures α-acétyléniques en bromallènes. — Le bromure cuivreux est très soluble dans le bromure de propargyle en présence de bromhydrate de triéthylamine. Il en résulte, dans la préparation du bromallène, une amélioration considérable de la méthode de Jacobs (3). En présence d'une quantité catalytique de complexe, l'équilibre



$$HC\equiv C-CH_2Br \rightleftharpoons BrCH=C=CH_2 \qquad (35\text{-}65\,\%)$$

est obtenu sans résinification en quelques heures à 70°. L'isomérisation est plus rapide et, par suite, la distillation continue du bromallène se fait dans de bien meilleures conditions que celles qui ont été décrites par Jacobs.

En conclusion ces quelques résultats montrent l'intérêt des complexes halogéno-amino-cuivreux, bien que dans ces premières expériences nous nous soyons volontairement limité à la chimie des acétyléniques vrais.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones et K. H. Sargent, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1579.

(2) G. Eglinton et A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 889.

(3) T. L. Jacobs et W. F. Brill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1314.

(17 *bis, avenue Lombart, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse acide d'acétals cycliques. Détermination précise de la constante de vitesse d'hydrolyse.* Note (*) de MM. **Gérard Lamaty** et **Pierre Servel**, transmise par M. Max Mousseron.

La mesure de la constante de vitesse de dix acétals cycliques a été effectuée; on s'est attaché en particulier, à améliorer, autant que possible la reproductibilité des mesures. Les résultats obtenus nous montrent que cette réaction ne peut avoir qu'un intérêt très limité du point de vue de l'analyse conformationnelle. En revanche, la précision des mesures peut atteindre ou même dépasser le millième, ce qui la rend utilisable pour l'étude de certains problèmes où une telle précision est nécessaire.

Nous avons préparé les acétals cycliques obtenus par condensation de l'éthylène-glycol et du propane-diol-1.2 avec les cétones suivantes : acétone, méthyléthyl-cétone, diéthyl-cétone, cyclohexanone, cyclopentanone. Nous avons mesuré leur vitesse d'hydrolyse acide à 25°C, dans eau/dioxane 50/50 en volume.

Nous avions l'intention de vérifier tout d'abord la possibilité d'utilisation de l'hydrolyse des acétals en analyse conformationnelle. En effet, le mécanisme de cette réaction semble bien établi et l'on pouvait s'attendre à des différences importantes dans les constantes de vitesse puisque, dans la formation de l'état de transition, il y a passage d'un C tétracoordonné à un C tricoordonné.

En outre, nous voulions vérifier s'il était possible d'utiliser cette réaction pour l'étude de certains effets isotopiques cinétiques secondaires; ces effets étant petits, les constantes de vitesse doivent être mesurées avec une grande précision si l'on veut que les faibles écarts mesurés soient significatifs et interprétables.

Les mesures ont été effectuées par dilatométrie et nous nous sommes attachés à éliminer en premier lieu toutes les causes d'erreurs envisageables *a priori* : thermostatisation rigoureuse, utilisation d'un dilatomètre de référence, amélioration des échanges thermiques entre le liquide thermostatique et le milieu réactionnel, etc.

Nous avons ensuite amélioré la technique de dépouillement des données expérimentales. La méthode « classique » consiste à porter, en fonction du temps, l'expression $\log (V_t - V_\infty)$ et à mesurer la pente de la droite obtenue; elle ne saurait convenir pour un travail de précision, car elle attribue au « point infini », généralement connu avec une imprécision relativement grande, un poids statistique beaucoup trop important par rapport aux autres points; cette méthode « classique » conduit donc à des résultats erronés, *même si* les points expérimentaux sont parfaitement alignés et donnent à l'expérimentateur une confiance trompeuse.

La méthode de Guggenheim, qui permet de ne pas tenir compte du « point infini », n'est pas exempte d'inconvénients, le plus grave étant que le milieu de la courbe expérimentale ne peut être utilisé pour le calcul de k : l'expérimentateur se prive ainsi de la meilleure partie de l'expérience.

La seule méthode convenable, à notre avis, est celle qui consiste à déterminer *directement*, à partir des mesures expérimentales, les paramètres de l'exponentielle de régression,

$$y = a + b\, e^{-kt},$$

avec

$$y = V_t, \qquad a = V_\infty, \qquad b = V_0 - V_\infty, \qquad k = \text{constante de vitesse};$$

a, b et k sont alors considérés comme des paramètres ajustables qu'on détermine en utilisant toutes les données expérimentales.

Dans la pratique nous avons fait, pour chaque cinétique, 40 à 50 lectures dans le domaine compris entre 10 et 80 % d'avancement de la réaction. Les mesures ont été traitées par la méthode des moindres carrés, suivant le procédé décrit par Deming [1]; c'est un procédé itératif qui, partant de valeurs approchées a_0, b_0, k_0, nous amène après n cycles de calculs identiques à des valeurs a_n, b_n et k_n qui minimisent la somme des carrés des écarts : $V_t(\text{obs.}) - V_t(\text{calc.})$.

L'inconvénient de cette méthode est sa longueur : elle est impraticable pour qui ne dispose pas d'une calculatrice électronique. Nous avons programmé en Fortran 1 le calcul de l'exponentielle de régression pour l'ordinateur I. B. M. 1620 de la Faculté des Sciences de Montpellier en suivant pas à pas les indications de Deming; quelques minutes de calculs sont suffisantes pour traiter complètement l'ensemble des données expérimentales d'une cinétique.

A titre de comparaison nous donnons les résultats obtenus, *pour une même cinétique*, avec ces trois méthodes de calculs.

Méthode « classique » :	$k = (0{,}7891)$,	$S = 0{,}02064$;
Méthode de Guggenheim :	$k = (0{,}7691)$,	$S = 0{,}00787$;
Méthode « directe » :	$k = (0{,}7455)$,	$S = 0{,}00094$;

$$S = \text{somme des carrés des écarts} = \sum_1 (V_{\text{cal}} - V_{\text{obs}})_i^2.$$

On constate donc une différence d'environ 5 % dans les constantes de vitesse calculées par la méthode « classique » et la méthode « directe », la somme des carrés des écarts étant 20 fois plus faible dans ce dernier cas. Nous ne saurions trop insister ici sur les erreurs que peut entraîner l'emploi de la méthode « classique » pour le calcul des constantes de vitesse lorsque intervient dans chaque terme une mesure de précision douteuse (telle que la lecture d'un « point infini » en dilatométrie).

Sur chaque produit précédemment cité nous avons effectué trois cinétiques au moins; nous donnons ci-dessous les trois constantes trouvées

ainsi que la valeur moyenne adoptée ; il s'agit des constantes bimoléculaires exprimées en $l.mole^{-1}.mn^{-1}$, c'est-à-dire des constantes expérimentales divisées par la concentration en proton.

$$k = \frac{k_{exp}}{[OH_3^+]}.$$

Acétals.	$[H_3O^+]$.	k_{exp} (mn^{-1}).	k ($l.mol^{-1}.mn^{-1}$).	
(I) Me, Me	0,004 62	0,008 53	1,846	1,84$_8$
	0,004 92	0,009 11	1,852	
	0,004 99	0,009 21	1,846	
(II) Me, Me ; Me	0,008 00	0,010 38	1,298	1,30$_0$
	0,007 02	0,009 14	1,302	
	0,005 74	0,007 46	1,300	
(III) Me, Ét	0,006 47	0,011 17	1,726	1,72$_8$
	0,007 00	0,012 10	1,729	
	0,006 40	0,011 07	1,730	
(IV) Me, Ét ; Me	0,008 20	0,009 45	1,152	1,15$_1$
	0,008 50	0,009 78	1,151	
	0,008 43	0,009 71	1,152	
(V) Ét, Ét	0,024 9	0,028 00	1,125	1,12$_7$
	0,014 5	0,016 37	1,129	
	0,015 0	0,016 92	1,128	
(VI) Ét, Ét ; Me	0,014 9	0,011 35	0,761 7	0,762$_8$
	0,015 0	0,011 45	0,763 3	
	0,014 8	0,011 30	0,763 5	
(VII)	0,002 34	0,018 17	7,765	7,69$_3$
	0,002 34	0,017 85	7,628	
	0,002 26	0,017 37	7,686	
(VIII) Me	0,002 34	0,012 01	5,133	5,14$_2$
	0,002 34	0,012 00	5,128	
	0,002 26	0,011 67	5,164	
(IX)	0,014 9	0,011 10	0,745 0	0,747$_3$
	0,015 2	0,011 43	0,752 0	
	0,014 7	0,010 95	0,745 0	
(X) Me	0,015 2	0,008 29	0,545 4	0,545$_9$
	0,014 9	0,008 09	0,543 0	
	0,016 0	0,008 79	0,549 4	

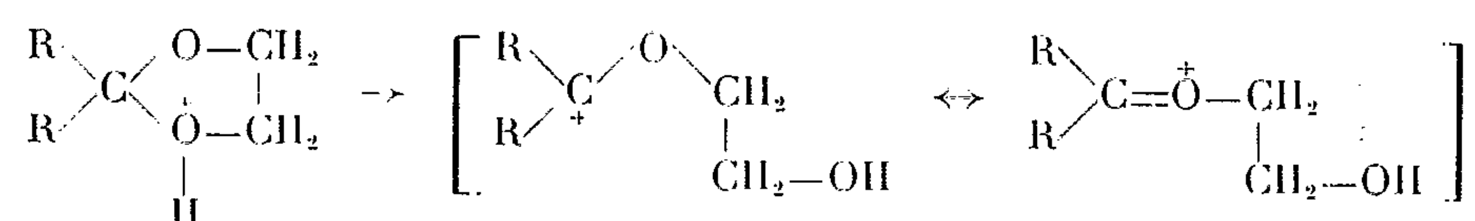
Ces résultats nous montrent :

1° Que le ralentissement attendu lorsqu'on passe du cycle C_5 au cycle C_6 s'est bien produit, le composé (IX) s'hydrolysant 10 fois plus vite, environ, que le composé (VII). Ce rapport est toutefois beaucoup plus faible que celui observé par Brown ([2]) dans la solvolyse des chloro-1 méthyl-1 cyclanes, pour lesquels le rapport C_5/C_6 était égal à 125.

Cette différence d'ordre de grandeur dans le ralentissement peut être due à deux causes :

a. Les constantes de basicité des acétals (VII) et (IX) sont certainement différentes : à une même acidité les concentrations en acide conjugué ne seraient donc pas les mêmes.

b. L'état de transition dans l'hydrolyse des acétals semble ne pas être un ion carbonium pur, mais un hybride de résonance entre les ions carbonium et oxonium.



L'état de transition n'est donc pas parfaitement tricoordonné et les effets classiques qui régissent le passage d'un C tétracoordonné à un C tricoordonné ne se font pas pleinement sentir. Pour ces raisons, la réaction d'hydrolyse des acétals cycliques ne paraît présenter qu'un intérêt médiocre en analyse conformationnelle, les renseignements qu'elle nous donnera sur la structure des cycles ne pouvant être que qualitatifs.

2° La reproductibilité des résultats est excellente : pour la plupart des produits on peut atteindre aisément le millième; les composés rapides semblent cependant nécessiter quelques précautions supplémentaires. La réaction est donc utilisable pour l'étude de l'effet isotopique secondaire qui est en cours dans ce laboratoire. Les inconvénients signalés plus haut ne se produisant évidemment pas, car il est très peu probable que les basicités des acétals deutérés diffèrent sensiblement de celles des acétals ordinaires : quant à l'état de transition, il sera évidemment le même dans les deux cas.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) W. E. Deming, *Statical Adjustment of Data*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 4e éd., 1948.

(2) H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1894.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence, en Méditerranée orientale durant le Villafranchien, de quatre séries de formes emboîtées correspondant à quatre niveaux de base successifs à altitude décroissante.* Note (*) de M. ÉTIENNE DE VAUMAS, présentée par M. Jacques Bourcart.

La structure des massifs du Proche-Orient et de Chypre est constituée par des massifs plissés qui représentent le reploiement après le Plaisancien, des anciens plis, nivelés au Pontien ([1]). Le point de départ du cycle d'érosion actuel est donc parfaitement précis et offre donc d'excellentes conditions pour étudier les formes villafranchiennes et quaternaires.

Des recherches, — concrétisées notamment par des levers complets des niveaux, à Chypre, dans le massif de Galilée et la plaine d'Esdrelon, de même que sur la côte du Liban et dans les plateaux d'Akkar, — permettent d'affirmer qu'il y a eu au Villafranchien quatre séries de formes emboîtées. Ces formes sont en relation avec quatre niveaux de base à altitude décroissante. Ces niveaux et les épicycles qui leur ont donné naissance, seront appelés, en allant du plus ancien au plus récent, V 1, V 2, V 3, V 4.

1. CHYPRE ([2]). — L'île tout entière montre au-dessous de la surface pontienne une série d'emboîtements, nettement distincts les uns des autres et parfaitement datés du début du Villafranchien à l'Actuel ([3]). Il ne sera question ici que des emboîtements villafranchiens.

1° *Datation.* — Tout le modelé villafranchien peut être exactement daté. Le terminus *a quo* est la surface pontienne reployée après le Plaisancien. Le terminus *ad quem* peut s'établir de la manière suivante :

A. *Par le profil des vallées* qui, sur la façade septentrionale du Troodos, débouchent sur un piedmont rocheux, prolongé lui-même par la surface terminale du remblaiement pliocène. Une nappe de fanglomérats, sortie des vallées et largement étalée sur les deux unités précédentes, établit la continuité et la date de ce profil qui se trouve être en même temps celui de l'emboîtement le plus récent du Villafranchien. Les sondages effectués dans la Mésaorée montrent en outre que des nappes semblables de fanglomérats se trouvent interstratifiées dans le sommet des couches gréso-sableuses du Pliocène; ces nappes sont les dépôts corrélatifs des emboîtements les plus anciens (V 1, V 2, V 3).

B. *Par la rencontre, au milieu de la Mésaorée, de la nappe de fanglomérats, issue du Troodos et de celle provenant de la chaîne de Kyrénia.* La coupe peut s'observer le long du méridien passant par le plateau d'Ayia Marina ([4]).

C. *Par l'existence des terrasses d'abrasion marine du Quaternaire et de leur falaise morte* qui ont été sculptées au-dessous des formes villafranchiennes et qui se suivent sur des distances notables.

D. *Par continuité des formes*, là il n'existe pas de fanglomérats ni de morphologie quaternaire. Ici encore la situation est particulièrement favorable à Chypre parce qu'il n'y a, nulle part, de hiatus spatial dans le développement des différentes formes qui peuvent se suivre ainsi d'un bout à l'autre de l'île.

2° *Les formes emboîtées.* — A. *Le massif du Troodos.* — Quelles que soient les roches : roches éruptives, calcaire dur, flysch, craie, Mamonia Formation, pillow-lavas, on retrouve partout à Chypre quatre niveaux emboîtés.

a. Le niveau V 1 correspond au relief mûr, mais non nivelé, de l'arête longitudinale du Troodos et des principales crêtes transversales; V 2 marque la prolongation, mais à une altitude plus basse, des arêtes dues à V 1; il y a aussi des débuts de bassin de réception dans le Troodos; V 3 donne des épaulements au-dessous de V 2; V 4 enfin constitue les vallées actuelles (quelquefois attaquées par des gorges quaternaires en V). On trouve encore dans ces dernières, de nombreux fanglomérats qui, à la sortie des vallées, s'étalent sur le piedmont rocheux et la Mésaorée.

b. Dans la couverture sédimentaire méridionale. Dans la craie, les quatre niveaux sont incontestables, ils le sont aussi, mais à un degré moindre dans les calcaires miocènes (Pakhna Formation), les pillow-lavas et la Mamonia Formation. A Oritaes Forest, on trouve encore des fanglomérats de roches vertes sur V 1, le niveau le plus ancien. Les niveaux les plus anciens, V 1 et V 2, forment les interfluves, c'est-à-dire l'essentiel des cuestas dont le revers est en pente vers le Sud. Les niveaux V 3 et V 4 s'inscrivent au contraire dans les vallées.

B. *La Chaîne de Kyrénia.* — Cette chaîne est essentiellement calcaire. Elle est très étroite et son sommet est nivelé par les deux niveaux V 1 et V 2. Les niveaux V 3 et V 4 s'étalent largement sur les piedmonts, constitués par du flysch.

3° *La nature des versants.* — L'érosion villafranchienne a été avant tout une érosion par ruissellement aréolaire. Il est donc normal qu'on retrouve à Chypre des formes relevant de ce système géomorphogénétique ([5]). Cependant, comme d'autres processus ont interféré avec celui-ci ou lui ont succédé au Quaternaire ([6]), les versants ont été profondément modifiés ou même ont changé de nature.

a. Dans le cristallin du Troodos, il ne reste pas beaucoup de formes typiques du ruissellement aréolaire, à part l'ampleur des vallées, quelques rentrants, et le piedmont rocheux situé au Nord du massif. La nivation, l'éboulisation, la désagrégation granulaire et le ruissellement linéaire ont, par la suite, modifié le modelé morphologique.

b. Dans le calcaire de la chaîne de Kyrénia, les aplanissements sont au contraire très bien conservés. Ils le sont moins bien dans les calcaires

miocènes au Sud du Troodos où les niveaux cependant sont très nets au moins dans les vallées.

c. Dans la craie, les pillows-lavas (très désagrégés à Chypre), la Mamonia Formation des alentours du Troodos, dans le flysch qui ceinture la chaîne de Kyrénia, tous les versants ont été transformés durant les périodes froides en versants de solifluction laminaire.

2. LE MASSIF DE GALILÉE. — Dans le massif de Galilée affleurent principalement les calcaires durs du Cénomanien-Turonien et du Nummulitique ([7]).

1° *Datation*. — La partie élevée du massif, sur son bord septentrional, est encore recouverte de poudingues pontiens et le djebel Djermak doit être considéré comme un relief résiduel de cette époque. Les formes villafranchiennes sont bien datées du fait que les plus hauts niveaux tronquent le Pontien tandis que les plus bas sont sculptés par les terrasses d'abrasion marine et les falaises mortes du Quaternaire. La datation est donc très satisfaisante.

2° *Les formes emboîtées*. — Il existe partout quatre séries de formes emboîtées comme à Chypre. V 1 forme les reliefs les plus élevés, assez réduits en surface, séparés et assez distants les uns des autres. V 2 étoffe considérablement ces noyaux du relief. Quant à V 3 et V 4, ils donnent de grandes surfaces très planes et s'inscrivent aussi dans les grandes vallées. En outre, V 1 et V 2 se dédoublent localement assez souvent, ce qui montre que des mouvements du sol importants continuaient encore lors de leur formation.

3° *Les versants*. — Aucune roche, en Méditerranée orientale, ne conserve les formes anciennes aussi parfaitement que les calcaires durs. Aussi, nulle part, les formes dues au ruissellement aréolaire ne sont-elles plus belles et plus diversifiées : grands versants concaves, larges vallées à fond plat avec angle basal, plaines enclavées, immenses cônes emboîtés, glacis, etc. Les processus qui ont interféré avec le ruissellement aréolaire ou qui l'ont suivi (érosion karstique, éboulisation) n'ont que très peu retouché les reliefs villafranchiens qui demeurent pratiquement intacts.

3. LIBAN, SYRIE, TURQUIE, GRÈCE. — 1° Tout ce qui vient d'être dit pour la Galilée est également valable pour le *rebord occidental du Liban et les plateaux d'Akkar* ([8]). La seule différence existante se trouve dans les lieux où la retombée du Liban est abrupte (djebel Harissa, région de Beyrouth); là, les niveaux sont constitués par de grands versants concaves (montrant quelquefois une amorce de glacis, comme à Jamhour), qui se recoupent les uns les autres et qui ont été séparés en lanières par le ruissellement linéaire postérieur.

2° Cela vaut aussi pour le *djebel. Ansarieh* et pour la *Syrie intérieure* qui s'étend derrière cette montagne, notamment pour le plateau de Massiaf.

3° *En Turquie*, la descente du col de Beïlan sur Alexandrette traverse de très beaux niveaux; le long de la mer, de grands cônes s'étalent en bordure de l'Amanus et ont été recoupés à l'aval par l'érosion marine. Les chaînons calcaires qui traversent la plaine de Cilicie sont modelés par de grands versants concaves et ont des cônes rocheux à leur pied. Enfin le littoral méditerranéen du Taurus est à l'image de celui du Liban dans ses parties abruptes, c'est-à-dire qu'il correspond à une suite de grands versants concaves qui se recoupent entre eux.

4° Quant à la *Grèce*, c'est elle qui, partout où affleurent massivement les calcaires, donne la morphologie de ruissellement aréolaire la plus spectaculaire : bassins-cônes, emboîtements extraordinairement nets dans les vallées, grand versant concave de la côte du Magne occidental, niveaux superposés de la région de Joannina-Dodone, grands versants successifs qui montent jusqu'au sommet du Pinde où ils ont été défoncés par les glaciers, vallée du Pénée extrêmement large avec ses niveaux qui se poursuivent sur la grande formation détritique des Météores, etc.

4. Conclusion. — De ce qui vient d'être rapporté, il ressort que :

1° Chypre, la Galilée, le Liban côtier et la trouée d'Akkar montrent qu'il a existé au Villafranchien quatre séries de formes emboîtées qui correspondent à des niveaux de base différents à altitude décroissante. Ces quatre niveaux de base ont donné naissance à quatre épicycles d'érosion qui ont sculpté partout des formes typiques du ruissellement aréolaire, ce système morphogénétique étant caractéristique du Villafranchien. Les observations qui peuvent être faites dans les pays de la Méditerranée orientale confirment la généralité de ces conclusions.

2° Sur des surfaces très étendues, le relief au fur et à mesure qu'on en fait le lever, peut être daté exactement dans chacune de ses parties d'un des quatre épicycles villafranchiens.

La géomorphologie donne ainsi une échelle de datation et permet des synchronismes bien meilleurs que ceux qu'on avait jusqu'ici.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) E. de Vaumas, *Revue de Géographie alpine*, 49, 1962, p. 252-260.

(2) Les levers de l'île ont été faits en 1958, 1960, 1961, 1962 et 1963. Les premiers résultats des recherches ont été exposés dans l'*Annual Report of the geological Survey of Cyprus* (*R. G. S.*), 1959, 1961 et 1962.

(3) *R. G. S.*, 1961, p. 28, *fig.* 7.

(4) Ibid.

(5) E. de Vaumas, *Bulletin de la Société de Géographie d'Égypte*, 36, 1963.

(6) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2879.

(7) La carte des niveaux a été levée entièrement en 1961, 1962 et 1963.

(8) Levers exécutés en 1963.

STRATIGRAPHIE. — *A propos de la survivance des Graptolites dans le Dévonien : Découverte d'une nouvelle espèce.* (Monograptus belketaiefensis), dans le Dévonien inférieur du *Sahara septentrional.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Planchon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des associations de Trilobites et de Graptolites intéressant la limite siluro-dévonienne ont été rencontrées en sondage au Sahara septentrional.
Les zones $e\alpha$, $e\beta_1$, $e\beta_2$, $e\gamma$, Praguien ont été mises en évidence. Une nouvelle espèce de *Monograptus* dont la description est donnée, a été trouvée au-dessus de *Monograptus hercynicus* Perner.

Trois sondages de la Société Saharienne de Recherches Pétrolières (S. S. R. P.) [1], implantés au Sahara septentrional dans la région de Ghardaïa (Bel. 1 : $x = 476\,000$, $y = 209\,250$; Bel. 2 : $x = 475\,693$, $y = 211868$; Meg. 1 : $x = 498144$; $y = 197\,698$, coordonnées Lambert S. A.), ont montré de bas en haut, dans des alternances de calcaires argileux gris noir et d'argiles noires charbonneuses, la présence des fossiles suivants [2] :

1° *Monograptus vomerinus* Nich., *M. dubius* Suess var. *latus*, *M. dubius* Suess, *M. flemingii* Salter, *M. sardous* var. *macilentus* Gort., *M. sardous* Gort., *M. dubius* var. *meneghini* Gort., *M. uncinatus* var. *tariccoi* Gort., *M. mutuliferus* var. *strigosus* Gort., *M. pseudodubius* Boucek, *Orthis sp. e. g. intercostata* Barr.

Cette association indique qu'il s'agit de la zone $e\alpha$.

2° *Monograptus tumescens* Wood, *M. colonus* Barr., *M. scanicus* Tulb., *M. bohemicus* Barr., *M. rœmeri* Barr., *M. varians* Wood, *M. dubius* Suess, *M. chimæra* Barr., *M. fritschi* Perner, *M. nilssoni* Barr., *Raphiophorus sp.*, Nautiloïdes orthocônes.

Cette association est du type $e\beta_1$.

3° *Monograptus ultimus* Perner, *M. transgrediens* Perner cf. *subsp. proximus* Pribyl, (*M. angustidens* Prib. ?), *Cardiola interrupta* Brod., *Pterinea* cf. *retroflexa* (Wahl.) (même position en Thuringe et en Bohême), *Scyphocrinus sp. e. g. elegans* Zenker, Nautiloïdes orthocônes.

Cette association, plus pauvre, peut se rapporter au $e\beta_2$.

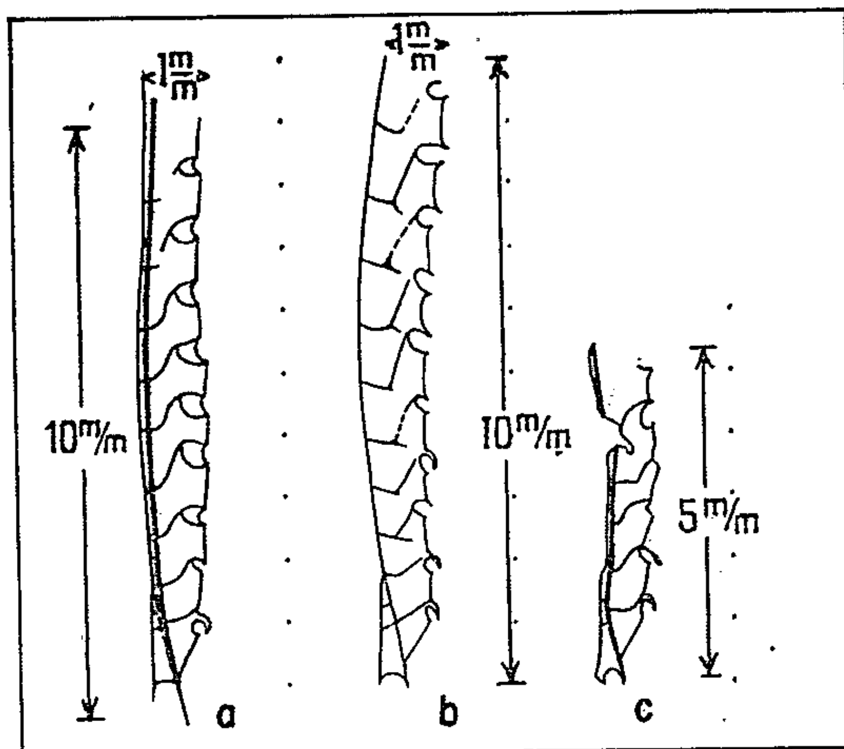
4° Ensuite, dans des argiles noires à grises, silteuses micacées, localement dolomitiques et charbonneuses :

Monograptus hercynicus Perner (sicule typique), *Eocryphops nov. sp.*, *Plectodonta comitans* Barr., *Chonetes* cf. *proliferus* Kozl.,

Quelques Lamellibranches : (*Cardiola* sp., *Panenka* sp., *Precardium* sp., *Pterinea* sp.); *Hercynella* sp., Nautiloïdes orthocônes et surtout, dans l'ordre d'apparition : *Nowakia* nov. sp. 2 (*Nowakia* également associée à *M. hercynicus* au Maroc central), puis *Nowakia intermedia* (Barr.) (espèce du $e\gamma$ de Bohême).

Cette association indique qu'il s'agit bien du $e\gamma$.

5° Puis, dans une alternance d'argiles silteuses grises, de silstones gris et de grès gris à bruns qui deviennent prédominants en remontant dans la série : *Odontochile hausmanni* Bron. nov. var., *Phacops fecundus degener* Barr., *Phacopidella (Depranomma) nephranomma* nov. subsp. 1, *Crotalocephalus articulatus* nov. subsp., *Metacanthina* sp., *Treveropyge* nov. sp., *Rhenops* sp., *Plectodonta comitans* Barr., *Chonetes* cf. *proliferus* Kozl., *Athyris* sp. e. g. *concentrica* Buch, *Chonetes* sp., *Dalmanella* sp., *Precardium* sp., *Pterinea* sp., *Rhombopteria* sp., *Hercynella* cf. *bohemica* Barr., *Hercynella* cf. *radians* Barr., *Pleurodyctium petrii* Maur., *Syringaxon sp. e. g. alleynioïdes* Pran., *Syringaxon* sp., Nautiloïdes orthocônes et, dans l'ordre d'apparition : *Nowakia* aff. *acuaria* (Rich.), *Nowakia* nov. sp. 1, *Nowakia acuaria* (Rich.), un fragment unique de *Monograptus* sp. (de type *uniformis*).



Monograptus belketaiefensis nov. sp. (G × 5).
a, holotype (Bel. 2, Ca. 17, 2 335,60 m); *b*, *c*, paratypes (Bel. 2, Ca. 17; Bel. 1, Ca. 22).

Avec cette association de type Praguien (ou $e\gamma$ tout à fait supérieur ?), nous rencontrons : *Monograptus belketaiefensis* nov. sp. dont les caractères sont définis ci-dessous.

Holotype : Bel. 2, Ca. 17, 2 335,60 m. *Derivatio nominis :* du nom du forage de Belketaïef où il a été trouvé.

Description. — Le rhabdosome est droit ou légèrement convexe dorsalement; la sicule triangulaire est longue (2 mm environ) et étroite (largeur maximale : 0,5 mm); elle atteint le niveau de l'embouchure de la thèque 2; son bord dorsal rectiligne est dans le prolongement du rhabdosome; il se termine parfois en languette (longue de 0,2 mm) infléchie ventralement. La largeur du rhabdosome au niveau de la première thèque est environ de 0,9 mm; elle est de 0,8 mm à la première interthèque. La largeur maximale entre les thèques est de 1 mm; au niveau des thèques, elle atteint 1,3 mm. On compte environ 10 thèques par centimètre dans la région proximale. Elles sont du type « uncinatus »; seules, les deux ou trois premières portent des crochets, les suivantes ne conservant qu'un léger bourrelet.

Rapports et différences. — Ces caractères rapprochent cette espèce de *Monograptus kayseri* Perner. Cependant elle en diffère totalement par l'aspect de sa sicule rectiligne et par la forme générale de son rhabdosome qui ne présente pas la courbure caractéristique, en faucille, des exemplaires bohémiens [*cf.* Jaeger ([3])].

Conclusions. — Il est peut-être prématuré d'établir une nouvelle zone de Graptolite au-dessus de la zone à *M. hercynicus;* cependant Jaeger (4) laisse entendre que *M. kayseri* Perner pourrait survivre à *M. hercynicus.* Malheureusement l'extension verticale de ce dernier est trop mal connue pour trancher le problème. On sait notamment depuis les travaux de Jaeger (4) et d'Alberti (5) que la base du $e\gamma$ est à placer dans le Gédinnien inférieur. C'est ce que nous observons sur le flanc sud du bassin de Tindouf (*M. præhercynicus* Jaeger accompagné d'*Acastella* e. g. *heberti*). De même au Tafilat (Maroc), H. Hollard et S. Willefert (6) signalent la présence de *M. hercynicus* sous un niveau calcaire à *Howellella* gr. *inchoans* et à *Acastella* cf. *heberti elsana* qui pourrait être Gédinnien inférieur.

Si la base du $e\gamma$ est bien située stratigraphiquement, il n'en est malheureusement pas de même pour le Praguien.

La solution de ce problème se trouve peut-être dans certaines régions du Sahara où les séries siluro-dévoniennes montrent un mélange de faunes à affinité ardennaise et de faunes à affinité bohémienne (7).

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Cette Note est publiée avec l'autorisation de la Direction de la Société Saharienne de Recherches Pétrolières.

(2) Leur détermination est due aux spécialistes suivants : Mlle D. Le Maître, Mlle S. Willefert, le Docteur H. Jaeger, le Docteur J. Pillet et M. H. Lardeux.

(3) H. Jaeger, *Graptolithen und Stratigraphie des jüngsten Thüringer Silurs* (*Abh. dtsch Ak. Wissench.*, Berlin, Kl. Chem. Geol. u. Biol., n° 2, 1959).

(4) H. Jaeger, *Das Silur* (*Gothlandium*) *in Thüringen und am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges* (*Kellerwald, Marburg, Giessen*) (*Symposiums-band der 2. Internationale Arbeitstagung über die Silur-Devon-Grenze und die Stratigraphie von Silur und Devon*, Bonn-Bruxelles, 1960; Stuttgart, 1962, p. 108-133, 3 tableaux).

(5) G. Alberti, *Zur kenntnis rheinisch-hercynischer Mischfaunen* (*Trilobiten*) *im Unter Devon* (*Mitt. Geol. Staatinst.*, Hamburg, H. 32, 1963, p. 148-159).

(6) H. Hollard, *État des recherches sur la limite siluro-dévonienne dans le sud du Maroc* (*Symposiums-band der 2. Internationale Arbeitstagung über die Silur-Devon-Grenze und die Stratigraphie von Silur und Devon*, Bonn-Bruxelles, 1960; Stuttgart, 1962, p. 95-97); H. Hollard et S. Willefert, *Présence de* M. hercynicus *Perner dans le Silurien du Tafilalt* (*Maroc*) (*C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 42, 1 figure).

(7) Des sondages voisins (NI. 3, NI. 4 de la S. N. Repal), dont les Graptolites ont été étudiés par S. Willefert, présentent une succession analogue, cependant tronquée au toit des couches à *M. hercynicus* par le Westphalien discordant; *voir* S. Willefert, *Quelques Graptolites du Silurien supérieur du Sahara septentrional* (*Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 24-40, 5 tableaux, 2 planches).

(*Laboratoire Central de la S. S. R. P., Épernon, Eure-et-Loir* et *Société saharienne de Recherches Pétrolières.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Structures enregistrées par le « mud-penetrator » dans les sédiments quaternaires du Léman.* Note (*) de MM. **Louis Glangeaud**, **Olivier Leenhardt** et Mme **Colette Serruya**, présentée par M. Pierre Pruvost.

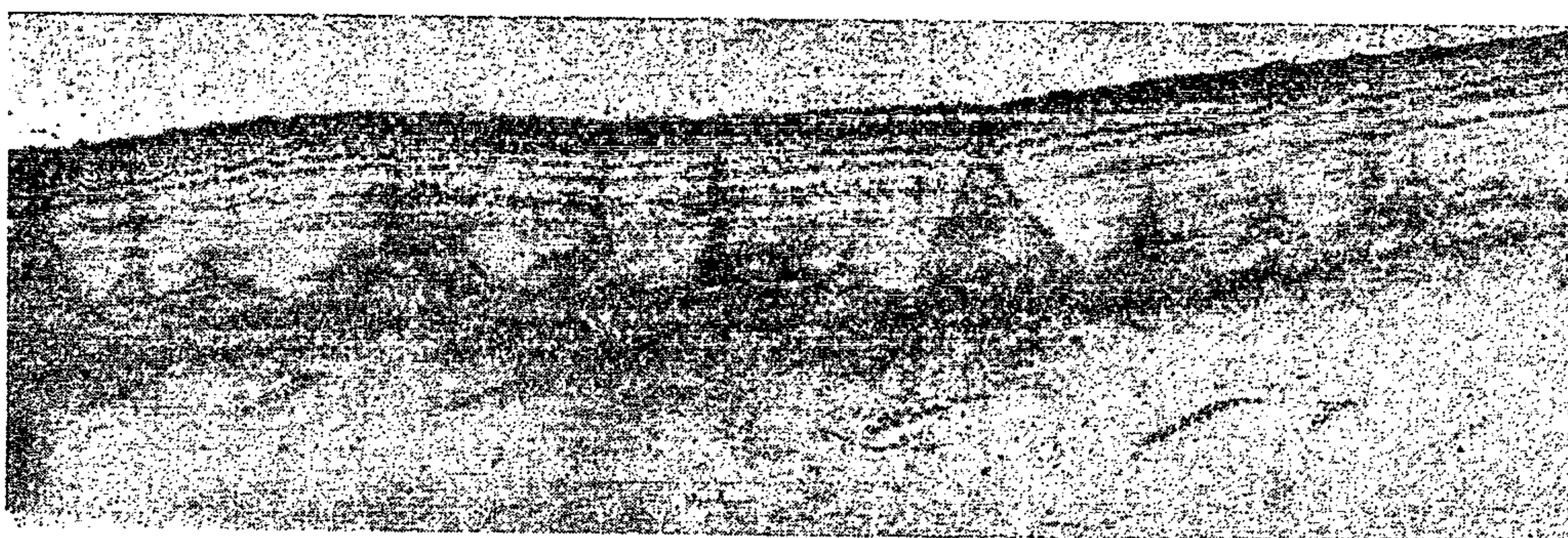
Un nouvel appareil, le « mud-penetrator », a mis en évidence dans les sédiments du lac Léman plusieurs catégories de dépôts quaternaires supérieurs, glaciaires et post-glaciaires. Il a permis d'en déterminer la succession et la répartition géographique.

1. *Méthodes.* — Le « mud-penetrator » créé par H. E. Edgerton (1) est un appareil de sondage sismique continu (émissions très fréquentes, enregistrées à la manière des écho-sondeurs). Ses performances sont limités à la pénétration d'une dizaine de mètres dans des vases reposant sous de faibles profondeurs d'eau. Mais, utilisant de hautes fréquences et une grande résolution, il permet d'enregistrer les premières couches de sédiments avec une finesse à laquelle ne peuvent prétendre les appareils de sondage sismique continu plus puissants et plus fréquemment utilisés [(3), (4)]. L'emploi du « mud-penetrator » s'impose donc dans les études de géodynamique externe et de sédimentologie dynamique. Différents travaux ont été poursuivis avec cet appareil. Une étude complète en a été faite par l'un de nous (2). Les profils réalisés à travers le lac Léman et sur ses bords nous ont permis de séparer plusieurs séries quaternaires.

2. *Faciès.* — A. Les vases fines sont facilement pénétrées; l'enregistrement met en évidence leurs strates sur des épaisseurs pouvant dépasser 10 m par exemple au large de Nernier (*fig.*) Des réflexions sur 15 m d'épaisseur par 160 m de fond ont été obtenues dans la zone Sud-Est du lac. La finesse maximale de résolution des couches dans ce type de sédiments est d'environ 15 cm d'épaisseur; les microvarves de moins de 10 cm ne peuvent donc y apparaître. L'étude des carottes correspondant aux structures mises en évidence au « mud-penetrator » fera l'objet d'une publication ultérieure.

B. Les moraines constituées généralement par un matériel grossier diffractent les ondes élastiques. L'enregistrement montre alors une apparence sombre, mais finement piquetée ou tachetée quand les galets ou blocs morainiques sont assez gros, comme c'est le cas au large d'Yvoire. Par places apparaissent, au milieu de ces masses, en affleurement ou sous les vases, des taches plus claires ou plus sombres correspondant à des lentilles d'éléments vaseux ou grossiers. La surface supérieure des moraines (B), recouverte par la formation (A), est souvent ondulée avec parfois un aspect moutonné; la vase (A) moule en effet assez finement les reliefs glaciaires préexistants.

C. Les moraines, et peut-être aussi d'autres formations immédiatement postérieures à celles-ci, présentent parfois des phénomènes de cryoturbation dont certains se manifestent, dans les diagrammes, sous l'aspect de coins triangulaires assez caractéristiques (*fig.*). Généralement, ces phénomènes sont antérieurs au dépôt des vases (A) finement stratifiées qui n'en sont pas ou peu affectées. Étant donné l'évolution du lac Léman à la fin du Würmien II, on peut penser que les phénomènes périglaciaires ainsi enregistrés ont pu être contemporains de la dernière déglaciation. Dans ce cas, la cryoturbation se serait manifestée dans des zones émergées au début du post-glaciaire. Comme les terrains qui en sont affectés s'observent dans le lac entre 50 et 100 m de profondeur, cette interprétation, si elle est vérifiée, pose des problèmes importants sur le niveau du lac à l'époque post-glaciaire : nous les discuterons ailleurs.



Enregistrement pris à l'Ouest d'Ouchy (lac Léman, Suisse). Profondeur moyenne de l'eau : 60 m; largeur représentée : environ 200 m. Les réflexions sur le fond apparaissent sur la partie médiane de la photographie. Nous distinguons *de haut en bas* : les formations rubannées superficielles (A) d'environ 5 m, peu ou pas influencées par les phénomènes de cryoturbation. Ces derniers affectent jusqu'à une profondeur de 12 m la formation sous-jacente reposant sur la moraine (B) qui constitue la base de l'enregistrement ayant pénétré jusqu'à une profondeur de 15 m.

D. Nous nommerons deltaïques des stratifications entrecroisées ou complexes existant au large de certaines rivières.

E. Des formations locales faisant écran aux ondes élastiques et reposant sur un soubassement continu, ont parfois un aspect en terrasse dont nous préciserons ultérieurement l'origine.

3. *Répartition géographique.* — Les profils enregistrés nous donnent une première répartition des sédiments récents.

Les strates de la formation (A) caractérisées par un rubannement d'une remarquable netteté peuvent être suivies avec une grande continuité sur des distances importantes. Ce faciès est postérieur à tous les autres, à l'exception de la formation (E). Ces strates rubannées sont observées à partir de 15 à 20 m de profondeur et se poursuivent jusque dans les régions les plus profondes de la vasière centrale (309 m). Toutefois, elles

disparaissent localement, soit sur des pentes très fortes (cônes de la Dranse, flancs abrupts du lac), soit dans les régions où affleure la molasse ou la moraine. Les formations rubannées (A) peuvent dépasser 10 m d'épaisseur.

Les formations morainiques (B) se suivent, soit en affleurement, soit sous la formation (A), depuis Ouchy jusque dans la région d'Yvoire. Elles ont été signalées, dès 1887, par Forel [5] au Nord d'Yvoire où elles apparaissent nettement sur nos enregistrements.

Les formations cryoturbées (C) sont particulièrement nettes le long de la rive suisse entre Lausanne et Saint-Prex dans une bande de 40 à 150 m de profondeur; on les retrouve avec des caractères un peu différents sur la côte française entre Yvoire et Thonon-les-Bains où la surface de la moraine est moutonnée. La formation rubannée met en évidence cette morphologie fossile.

Les formations deltaïques (D) apparaissent dans la baie à l'Ouest de Lausanne et au large de la pointe de Saint-Sulpice. A l'Ouest de Thonon, l'ancien cône de la Dranse descend avec une pente forte jusqu'à une profondeur de 200 m environ; sa base seule est recouverte par la formation rubannée. Entre Évian et Saint-Gingolph, d'autres cônes se terminent à des profondeurs du même ordre. Ils paraissent être en relation avec les derniers glaciers locaux.

Ainsi le cône morainique de Saint-Gingolph va se confondre à sa base avec le delta du Rhône à 200 m de profondeur. Au large de Montreux, dans l'alignement de Saint-Gingolph, la bordure septentrionale du delta du Rhône constitue, à plus de 80 m de profondeur, une plate-forme recouverte par une couche continue et régulière de la formation rubannée épaisse de 3 à 4 m. Le Rhône n'apporte donc plus de sédiments détritiques grossiers aux environs de Montreux, sur une largeur de 1200 m environ. Le Rhône n'est actif que plus au Sud à l'Est de Saint-Gingolph. Dans cette région du delta des couches à aspect rubanné, recouvertes par du détritique grossier, paraissent coupées à l'emporte-pièce par le principal canyon sous-lacustre du Rhône. Son creusement serait ainsi postérieur à la formation rubannée (A). A moins de 1 km de distance de l'embouchure du Rhône, les dépôts récents très détritiques ne montrent plus aucune structure à l'enregistrement.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) H. E. EDGERTON, *J. Geophys. Res.*, 68, nº 9, 1963, p. 2753-2760.

(2) J. BERGERON, O. LEENHARDT et C. VEYSSEYRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5179.

(3) O. LEENHARDT, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, nº 1303, 1964 (sous presse).

(4) O. LEENHARDT, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, nº 1269, 1963.

(5) F. A. FOREL, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, Lausanne, 22, nº 125, 1887.

(*Centre de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains,*
Faculté des Sciences de Paris
et *Institut Océanographique de Monaco*.)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur quelques aspects des échanges thermiques entre une surface terrestre, l'atmosphère et l'espace par ciel clair nocturne.* Note (*) de MM. **Félix Trombe, Henri Gondet** et **François Cabannes**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On sait que le rayonnement infrarouge émis par l'atmosphère vers la surface terrestre présente, par ciel clair nocturne, un spectre discontinu avec de nombreuses zones à faible émission énergétique. Ces zones de faible émission correspondent à des « fenêtres » de transparence de l'atmosphère, expression qui traduit la conception maintenant classique [(1), (2)], que le rayonnement d'un corps terrestre (corps noir) n'est pas entièrement arrêté par l'atmosphère, dans certains intervalles de longueurs d'onde.

Très schématiquement l'émission atmosphérique vers la Terre peut se représenter comme l'indique la figure 1 (traits pointillés).

En A (5 à 8 μ), bande principale d'émission de la vapeur d'eau.

En B_1 et B_2 (8 à 13,5 μ), autour de la bande de l'ozone O_3, principale « fenêtre » de l'atmosphère.

En C (13,5 à 16 μ), bande principale d'émission du gaz carbonique avec bandes de l'eau, et en D (16 à 24 μ), deuxième « fenêtre » de l'atmosphère, très sensible à la hauteur d'eau précipitable w.

D'après les mesures de A. Adel (3) à Flagstaff (Arizona) le rapport R_1/R_2 des énergies dissipées dans les domaines de longueurs d'onde respectivement supérieurs et inférieurs à 14 μ, par un corps noir maintenu à la température ambiante, varie avec w de la manière suivante :

w (mm H_2O)....	2	4	6	8	10	12	13,5
$\frac{R_1 (> 14\mu)}{R_2 (< 14\mu)}$.....	0,30	0,24	0,21	0,19	0,17	0,15	0,14

W. B. Murcray (4) par des mesures directes de l'émission atmosphérique vers la Terre à — 40°C (Alaska) conclut aussi à une transparence très notable de l'atmosphère au-delà de 16 μ.

D'après ce qui précède, un corps noir terrestre très froid dont l'émission énergétique tendrait à abandonner le domaine de la « fenêtre » principale (8-13,5 μ) pourrait encore dissiper de l'énergie par la deuxième fenêtre (16-24 μ); l'émission atmosphérique serait alors due principalement au gaz carbonique (13,5-16 μ).

Examinons maintenant comment peut évoluer la température d'une surface rayonnante isolée thermiquement du sol, et séparée de l'atmosphère par un ou des écrans E, E', etc., de natures diverses (films solides ou couches de gaz stables).

L'énergie reçue de l'atmosphère, discontinue, est localisée en A et C et partiellement en D (*fig.* 1). Par ailleurs, tout se passe comme si elle

provenait d'une infinité de sources à des températures très différentes, variant de la température ambiante à celles, beaucoup plus basses, du niveau de la tropopause. Dans le domaine des fenêtres, principalement 8 à 13,5 μ, l'énergie reçue est la somme d'une émission atmosphérique très faible et de l'émission de l'espace.

En l'absence de données précises on considère habituellement que l'espace n'émet pas plus d'énergie qu'un corps noir maintenu entre 100 et 150°K (quelques watts par mètre carré) (5).

Dans les échanges thermiques terre-atmosphère-espace, nous considérerons plusieurs cas :

1. LES ÉCRANS EE′ A TRAVERS LESQUELS SE FONT LES ÉCHANGES SONT TOTALEMENT TRANSPARENTS. — *a. Cas du radiateur terrestre, corps noir.* — Le radiateur absorbe toute l'énergie W provenant de l'atmosphère et émet une énergie $W' = \sigma T^4$. A l'état initial il est à la température de l'air ambiant et a tendance à se refroidir, car la différence $W' - W = r$ est fortement positive. A l'équilibre $r = 0$, le corps noir atteint une température T_1 telle que $W = W' = \sigma T_1^4$.

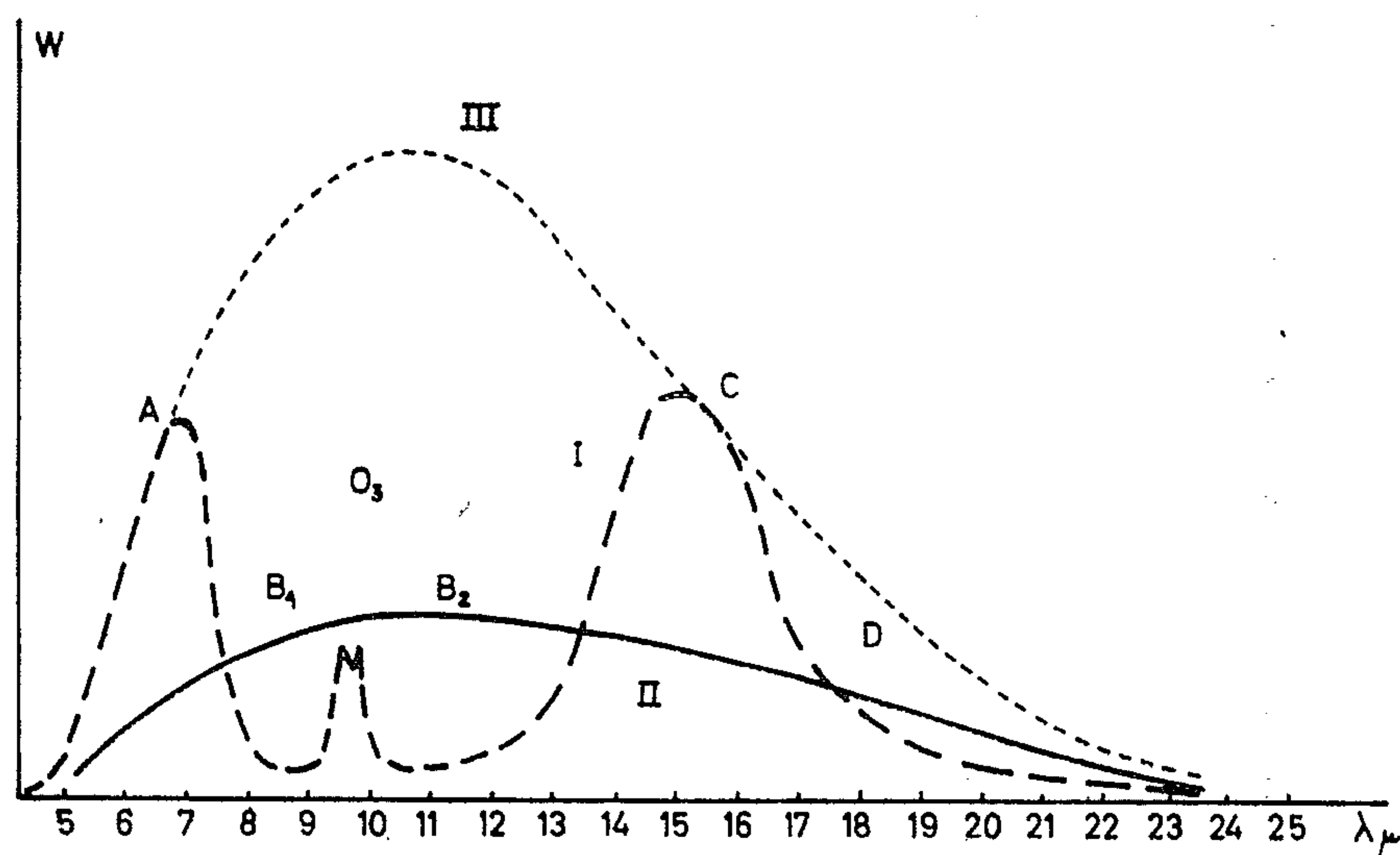


Fig. 1.

Dans les conditions précédentes on peut tracer une courbe représentant σT_1^4 (*fig.* 1, II, traits pleins), qui délimite par rapport à l'axe des longueurs d'ondes la même surface que la courbe I. (La courbe III qui enveloppe sensiblement la courbe I représenterait l'émission du corps noir à une température « moyenne » de l'atmosphère.)

La température T^1 a été appelée par Boutaric (6) température « efficace » de l'atmosphère. G. Ribaud préfère lui donner le nom plus correct de « température de radiation » (7).

b. Cas d'un radiateur sélectif. — Dans les conditions les plus favorables on peut envisager, comme l'avait indiqué l'un de nous [(8), (9)], que le

corps radiateur *réfléchisse* ou *transmette* les énergies émises sélectivement par l'atmosphère, et se comporte comme un corps noir dans le seul domaine des « fenêtres ». Il semble alors évident que les échanges par rayonnement doivent conduire le corps radiateur (isolé du sol et de l'air ambiant) au voisinage de la température la plus basse du système, c'est-à-dire celle de l'espace.

2. Les écrans EE′ sont transparents pour les fenêtres et présentent des bandes d'absorption dans les mêmes domaines de longueurs d'onde que l'atmosphère. — Nous examinerons le cas du radiateur terrestre, corps noir.

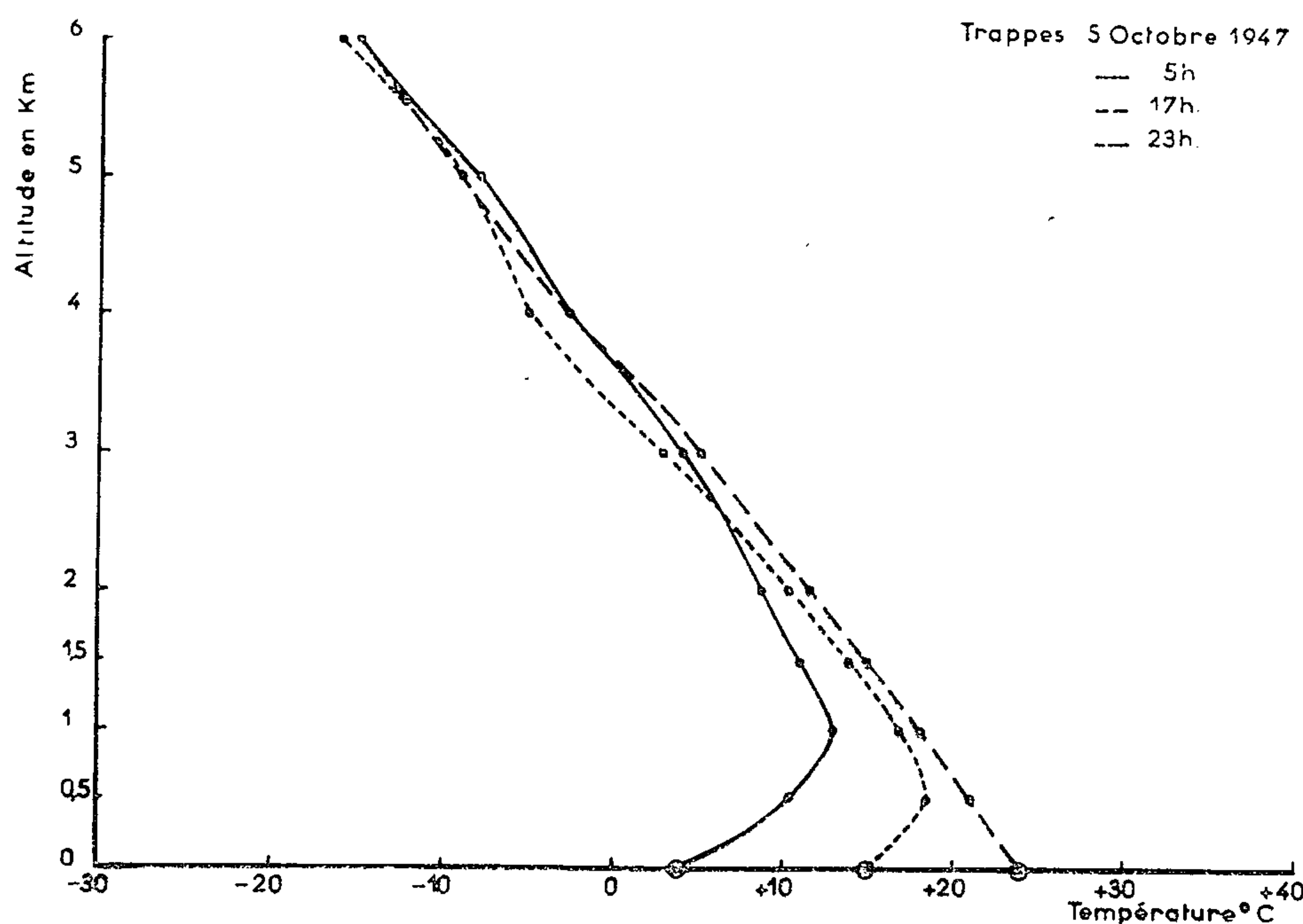


Fig. 2.

Ces écrans EE′ peuvent être constitués de couches de l'atmosphère elle-même au voisinage du sol, ou de couches de gaz carbonique (dont nous verrons les effets dans une Note ultérieure), ou encore de parois solides telles que des films de plastiques déjà décrits [(8), (9)].

Désignons comme précédemment par W l'énergie provenant de l'atmosphère et définissant sa température de radiation T_1, et par $W' = \sigma T^4$ l'énergie émise par le radiateur terrestre (corps noir).

Soit r le coefficient de réflexion de l'écran E, et a son coefficient d'absorption pour le rayonnement W. L'énergie transmise de l'atmosphère vers le radiateur terrestre est égale à $W(1 - r - a)$.

De même, soit r' et a' les coefficients de réflexion et d'absorption de l'écran E pour le rayonnement W′ du radiateur. L'énergie transmise à travers l'écran vers l'atmosphère sera égale à $W'(1 - r' - a')$.

L'écran absorbera les énergies Wa et W$'a'$ tout en rayonnant également vers le corps noir et vers l'atmosphère.

En établissant le bilan radiatif on arrive à l'expression connue

$$\frac{W'}{W} = \frac{1 - r - a/2}{1 - r' - a'/2} = \frac{T^4}{T_1^4}.$$

On peut admettre pour simplifier que $r = r'$. Par contre, a est certainement différent de a' en raison des formes très différentes des courbes d'émission.

Si a' est plus grand que a, T est plus grand que T_1, on a un *effet de serre positif classique*.

Si a' est plus petit que a, T est inférieur à T_1 ; *l'effet de serre est inversé ou négatif* [(8), (9)].

Nous donnons sur la figure 2 un exemple à grande échelle de ce phénomène. Il s'agit d'une des inversions journalières de la température de l'air en fonction de l'altitude, observée par M. Roulleau à Trappes en 1947.

D'après l'allure des courbes, il apparaît que la perte énergétique est située au niveau de la surface terrestre, et il semble évident que cette perte ne peut exister qu'à travers l'atmosphère, donc dans les domaines de transparence de celle-ci (fenêtres).

Le refroidissement de la surface terrestre entraîne par échanges radiatifs celui des couches atmosphériques qui la surmontent. La Terre émet dans le domaine des fenêtres et reçoit de moins en moins d'énergie des couches atmosphériques de plus en plus froides. A l'abri de cette *serre atmosphérique* elle peut se refroidir considérablement.

En l'absence de turbulence et de condensation, le phénomène progresse continuellement et ne s'arrête qu'au lever du jour.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) PERRIN DE BRICHAMBAUT, *Rayonnement solaire et échanges radiatifs naturels*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(2) B. HAURWITZ, *Dynamic Meteorology*, Mac Graw Hill, London, 1941.

(3) A. ADEL, *Infrared Physics*, 2, 1962, p. 31-35.

(4) W. B. MURCRAY, *Science*, 141, n° 583, 1963, p. 802-804.

(5) P. KUIPER, *The solar system. Planets and Satellites*, Chicago Press, 1961, p. 414-415 et 438-439.

(6) A. BOUTARIC, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1303.

(7) G. RIBAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3395.

(8) F. TROMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 735.

(9) F. TROMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2013.

BOTANIQUE. — *Données nouvelles sur le rôle de la morphologie du pollen dans la classification du genre* Acacia. Note (*) de M. **Philippe Guinet**, transmise par M. Henri Gaussen.

La connaissance précise des caractères morphologiques du pollen des Mimosacées permet, à elle seule, d'individualiser le genre *Acacia* s. l., de préciser ses limites et fait apparaître trois grands groupes morphologiques. On a recherché dans quelle mesure les caractères du pollen étaient en relation avec les macrocaractères utilisés par la systématique classique. Cette étude permet de proposer trois grandes divisions à l'intérieur du genre *Acacia*.

L'étude fine des caractères du pollen de 180 espèces d'*Acacia*, entreprise au cours d'un travail d'ensemble sur la morphologie du pollen des Mimosacées, permet de séparer à l'intérieur de ce genre trois groupes principaux :

I. Groupe à quatre pores vers les angles des faces distales des monades centrales. Apertures simples : pas de sillons.

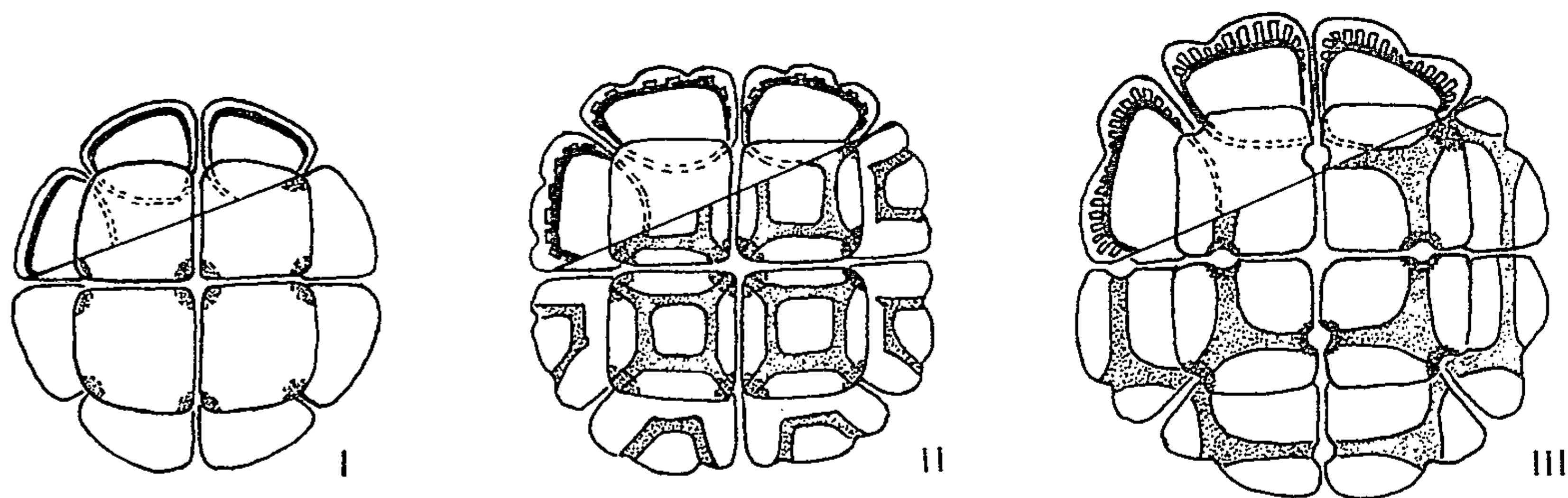
Ce groupe pollinique comprend toutes les espèces dont le pollen est connu ([1]) classées par G. Bentham ([2]) dans la Section *vulgares* et dans le sous-groupe *spicatæ* de la Section *gummiferæ*.

II. Groupe à quatre sillons soudés et quatre pores vers les angles des faces distales des monades centrales.

Ici se classent toutes les espèces appartenant aux Sections *phyllodinæ*, *botrycephalæ* et *pulchellæ* Benth.

III. Groupe à trois sillons soudés et trois pores situés sur les côtés et vers l'un des angles des faces distales des monades centrales.

Toutes les espèces de ce groupe font partie de la Section *gummiferæ-globiferæ* de Bentham.



Schémas (G × 1000) des trois types polliniques cités. Seuls les pores situés vers les faces distales des monades centrales ont été figurés. *En haut et à gauche :* coupes des monades, les faces proximales (internes) en pointillé. Les apertures ont été représentées en grisé : en grisé léger, les sillons; en grisé foncé, les pores.

On remarquera que les grandes divisions du genre qu'on peut établir sur les caractères tirés du pollen ne correspondent pas exactement aux divisions établies par Bentham. Les exceptions les plus remarquables sont :

1° Les espèces appartenant aux Sections *botrycephalæ* et *pulchellæ*. Bien que dépourvues de phyllodes, ces espèces sont, par leurs caractères polliniques, inséparables des espèces à phyllodes. Toutes appartiennent à la même aire géographique. Elles présentent toutes un caractère important : l'absence d'épines et d'aiguillons. Notons, de plus, que l'étude récente de la morphologie de la graine dans le genre *Acacia* [J. Vassal (7)] aboutit également à l'individualisation d'un « groupe australien » qui comprend des *phyllodineæ* et des *botrycephalæ*.

2° Parmi les *Acacia* épineux, le Groupe *gummiferæ-spicatæ* est beaucoup plus près, par ses caractères polliniques, de la Section *vulgares* que du reste des *gummiferæ*. Or ces deux groupes possèdent un caractère commun : leurs aiguillons petits et courbes, tandis que les espèces du groupe *gummiferæ-globiferæ* ont des épines longues et droites.

Il semble donc que le genre *Acacia* puisse se subdiviser en trois grands groupes :

— espèces inermes : groupe pollinique II (9);

— espèces à aiguillons (épars ou stipulaires) : groupe pollinique I;

— espèces épineuses : épines stipulaires longues et droites : groupe pollinique III.

La grande majorité des espèces du groupe pollinique I se trouve répartie dans les régions tropicales humides des deux Mondes. Certaines pénètrent en forêt dense.

Le groupe pollinique II comprend des espèces à répartition surtout australo-pacifique dont les caractères écologiques sont variables.

Le groupe pollinique III se compose d'espèces répandues dans les régions tropicales et subtropicales sèches du monde, très souvent en savane, excepté certains de ses représentants sud-américains. Contrairement à ce qu'il est admis, il est représenté (par quelques espèces) en Australie, dans la partie Nord (forêt-parc tropicale sèche).

L'étude détaillée de la morphologie du pollen, si elle n'apporte pas d'argument nouveau à ceux qui admettent la pulvérisation du genre *Acacia* en : *Acaciopsis*, *Tauroceras*, *Bahamia*, *Feracacia*, *Vachellia*, *Lucaya*, *Poponax*, *Fishlockia*, *Myrmecodendron*, *Acaciella*, *Senegalia* [Britton et Rose (3)], permet cependant de déterminer immédiatement, à peu d'exceptions près, le grand groupe auquel l'espèce se rattache.

Si l'on admet, avec M. Van Campo (6) que l'accroissement de la taille des grains de pollen, la complication de leur ornementation, sont signes d'évolution, cette étude permet aussi de soutenir que les espèces les plus évoluées sont celles qui appartiennent au groupe pollinique III (épines stipulaires longues et droites, apertures complexes, disposées par trois sur

les faces distales des monades centrales, exine nettement structurée, longues columelles). Les espèces australiennes dépourvues de phyllodes sont, par leur pollen, indissociables des espèces à phyllodes, et moins évoluées (exine à peine ou non structurée). Elles se séparent nettement des espèces sans phyllodes asiatiques, africaines ou américaines, quels que soient leurs types d'inflorescences. Les espèces du groupe pollinique I sont les plus primitives, en particulier les lianes (pollen de petite taille, apertures simples, pas de columelles distinctes).

Notons enfin les caractères très particuliers du pollen des *Acacia* du groupe III, dans lequel la répartition des apertures distales est indépendante de la symétrie des monades.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Il y a cependant de très rares exceptions, qui ne peuvent être étudiées ici. Signalons toutefois que *Acacia albida*, souvent classé dans ce groupe, doit en être exclu par ses caractères polliniques. Ceux-ci apportent un argument supplémentaire à la justification du genre *Faidherbia* A. Chev., qui doit être classé non dans les *Acacieæ*, mais parmi les *Ingeæ*.

(2) G. Bentham, *Trans. Linn. Soc. London*, 30, 1875, p. 335-664.

(3) N. L. Britton et J. N. Rose, *North American Flora* : Mimosaceæ (*Publ. The New York Botanical Garden*, 23, part I, 1928, p. 1-194).

(4) I. C. Cookson, *Austr. J. Bot.*, 2, n° 1, 1954, p. 52-59.

(5) J. A. Coetzee, *South African J. Sc.*, 52, n° 1, 1955, p. 23-27.

(6) M. Van Campo, *Trav. Lab. Forestier de Toulouse*, II, 4, Art. I, 1950, p. 1-181.

(7) J. Vassal, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 98, fasc. 3-4, 1963, p. 341-371.

(8) E. M. Zinderen Bakker et J. A. Coetzee, *Leguminosæ*, in Zinderen Bakker, *South African pollen grains*, Le Cap et Amsterdam, 3, 1959, p. 115-171.

(9) Excepté, peut-être, les quelques espèces appartenant à la Section *filicinæ* (Amérique boréale et centrale), inermes, dont le pollen, en cours d'étude, semble distinct de celui de tous les autres *Acacia*.

(*Laboratoire de Palynologie de l'École Pratique des Hautes études au Muséum National d'Histoire naturelle.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'élaboration d'amidon par les tissus de Betterave sucrière cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Waltraud Rücker**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus de Betterave sucrière cultivés *in vitro* peuvent élaborer de l'amidon à condition que le milieu contienne un sucre ou mieux un polyol même inutilisable par les cellules, comme le mannitol. L'amylogenèse semble donc liée à des phénomènes osmotiques et, d'autre part, des dosages ont montré qu'elle n'est pas en rapport avec le saccharose intratissulaire.

On sait que les tissus végétaux cultivés *in vitro* sont capables, en présence de fortes doses de sucre, particulièrement de glucose, d'élaborer de l'amidon en quantité parfois considérable. Ceci s'observe non seulement dans le cas des tissus de racines de carottes qui sont normalement capables de synthétiser de l'amidon, mais aussi avec des tissus de Topinambour, même s'ils proviennent de rhizomes qui ne renferment pas d'amidon normalement [Gautheret ([1])].

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'entreprendre des recherches de ce genre sur des tissus de racines de betteraves sucrières qui contiennent une quantité considérable de saccharose un peu de réducteurs et sont pratiquement dépourvus d'amidon. Les expériences consistaient à cultiver aseptiquement des fragments de racines dans des milieux constitués par la solution minérale de Heller, solidifiée par 0,8 % de gélose, additionnée de glucose (0 à 15 %) ou de saccharose (0 à 25 %). Pour obtenir une prolifération intense des explantats, nous avons, dans certains cas, ajouté aux milieux ([2]) de l'acide naphtalène-acétique (10^{-6}), de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (10^{-8} à 3.10^{-7}), de la kinétine (10^{-7} à 10^{-5}), ou de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique associé à de la kinétine (mêmes concentrations). La croissance a été évaluée sommairement en appréciant l'importance des cals formés.

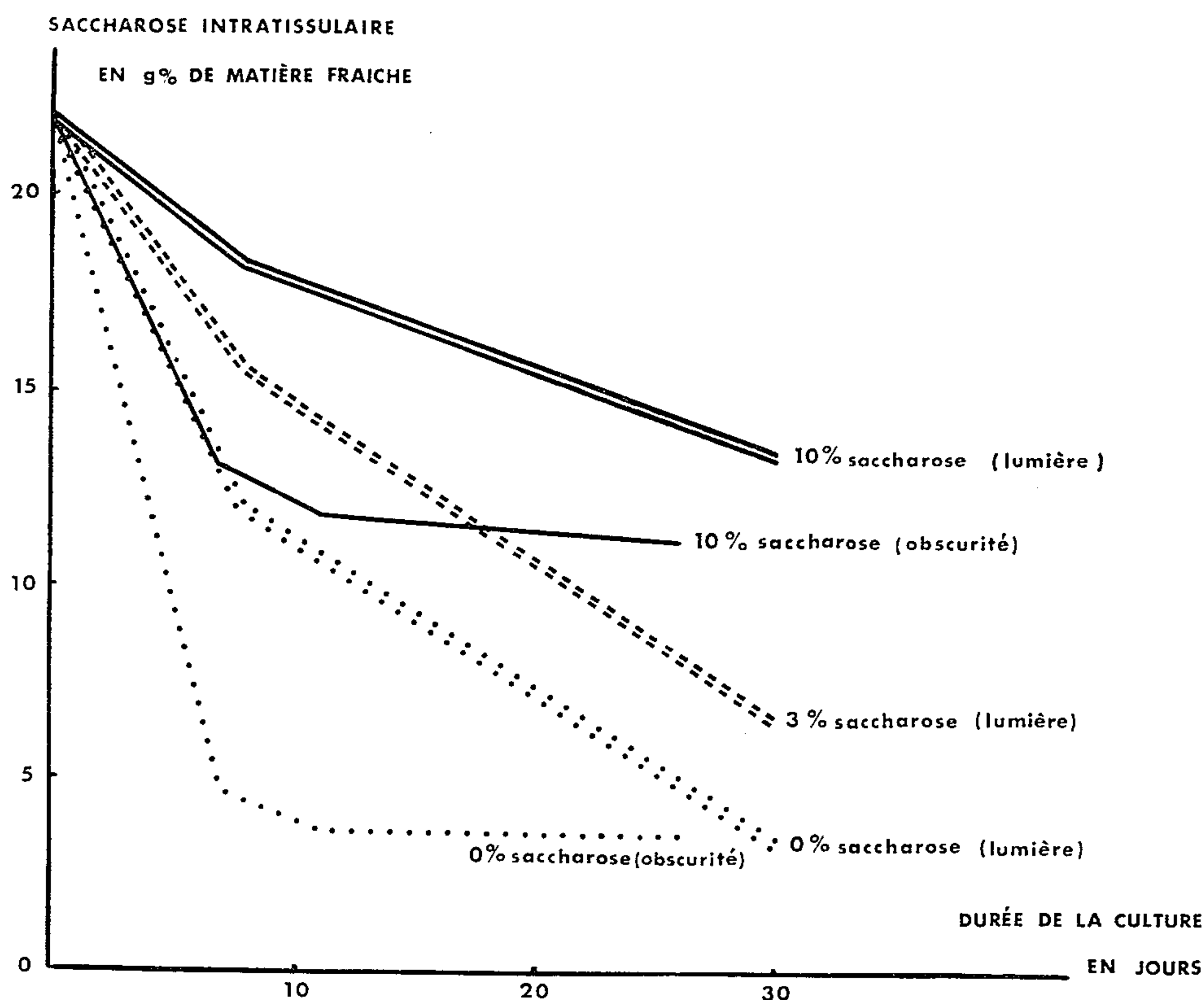
Quant à la présence d'amidon, elle a été décelée sur des coupes traitées par le réactif iodo-ioduré.

Les résultats obtenus n'ont été influencés ni par la température (14 à 29°) ni par la lumière.

Les explantats cultivés sans substance stimulante ont produit de petits cals au niveau des cambiums. En présence d'acide naphtalène-acétique, ces cals furent plus volumineux et leur périphérie était constituée de cellules hyperhydriques. L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) n'a exercé qu'une faible action stimulante orientée surtout vers la production de cellules hyperhydriques. Une toxicité appréciable a été observée pour 3.10^{-7}.

La kinétine, par contre, a manifesté des propriétés excitoformatrices très nettes caractérisées, non seulement par la néoformation de cals exubérants, mais aussi par une prolifération interne des explantats. La périphérie des cals a subi, comme précédemment, une transformation hyperhydrique.

Nous avons enfin constaté que des phénomènes de synergie se manifestaient lorsqu'on associait le 2.4-D et la kinétine. Ces phénomènes étaient maximaux pour 10^{-7} de 2.4-D et 10^{-6} de kinétine. L'examen des coupes traitées par le réactif iodo-ioduré nous a fourni des résultats très nuancés. Les explantats primitifs étaient totalement dépourvus d'amidon ou renfermaient des grains minuscules localisés dans de rares cellules. Les tissus cultivés dans un milieu sans sucre étaient également dépourvus d'amidon. Mais ceux contenant du glucose, même à faible dose (1 %) en élaboraient notablement. Cette élaboration débutait au bout de quelques jours de culture, dans les régions périphériques faites de cellules hyperhydriques, puis, après un mois, on observait des grains d'amidon dans la profondeur de l'explantat.



Cette amylogenèse semblait atteindre son niveau maximal pour 3 à 5 % de glucose ou 8 à 10 % de saccharose. D'après nos méthodes de recherches, nous avons conclu que les substances stimulantes n'ont manifesté aucune influence sur l'élaboration de l'amidon.

Nous avons, d'autre part, constaté qu'en cultivant des explantats pendant deux semaines dans un milieu contenant 10 % de saccharose, puis en les transférant sur un milieu sans sucre, ils digéraient progressivement l'amidon qu'ils avaient élaboré sous l'action du sucre.

D'autres sucres comme le mannose, le galactose, le fructose, le maltose, le lactose et même des polyols comme le mannitol et le glycérol ont provoqué

la néoformation d'amidon. Il est peu vraisemblable d'admettre que toutes ces substances, particulièrement le mannitol, puissent participer directement à l'élaboration de l'amidon de telle sorte qu'on peut se demander si celle-ci ne résulterait pas en partie d'actions osmotiques.

Nous avons enfin tenté de déterminer à quel taux de sucre intratissulaire correspondait l'amylogenèse : nous avons pour cela réalisé des dosages de saccharose, de glucose et de fructose dans des tissus cultivés sur des milieux dépourvus de sucre ou contenant 3 ou 10 % de saccharose. Ces expériences ont été faites à la lumière et à l'obscurité.

Dans tous les cas nous avons enregistré une disparition du saccharose intratissulaire (*fig.* 1); la présence du sucre dans le milieu freinait cette disparition mais ne l'annulait pas. Nous avons, d'autre part, constaté que, pour un même milieu, la disparition du saccharose intratissulaire était ralentie par la lumière : ceci est en accord avec les résultats de Naef [3] qui a constaté que la lumière augmente l'efficacité du glucose contenu dans le milieu nutritif.

La confrontation des courbes correspondant à des tissus cultivés sans sucre à la lumière et avec 10 % de saccharose à l'obscurité conduit à une constatation curieuse. Au septième jour de culture, les tissus renferment à peu près la même quantité de saccharose (*fig.* 1) et pourtant seuls ceux cultivés sur saccharose ont élaboré de l'amidon. Il semble donc que la richesse glucidique des cellules ne constitue pas le seul facteur de l'amylogenèse.

Signalons enfin que la culture *in vitro* provoque l'apparition de réducteurs, fructose et surtout glucose, que le milieu extérieur contienne ou non du saccharose.

En résumé, nous avons constaté que les tissus de Betterave sucrière cultivés *in vitro* peuvent élaborer de l'amidon. Cette élaboration exige la présence, dans le milieu extérieur, d'un sucre ou d'un polyol; il ne semble pas exister de rapport direct entre l'amylogenèse et la concentration du saccharose intratissulaire.

Enfin, d'après nos expériences, les substances stimulantes ne semblent pas influencer cette formation d'amidon.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux. Techniques et réalisations*, Masson et Cie, Paris, 1959, p. 417.

(2) Toutes les concentrations mentionnées sont en grammes par millilitre.

(3) J. Naef, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1706.

(*Laboratoire de Biologie végétale I, P. C. B. et Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Vienne, Autriche.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude autoradiographique de l'incorporation d'actinomycine* ^{14}C *chez* Acetabularia mediterranea. Note (*) de Mme **Françoise de Vitry**, présentée par M. Robert Courrier.

L'actinomycine agit en inhibant spécifiquement la synthèse des acides ribonucléiques (RNA) dépendante de l'acide désoxyribonucléique (DNA) [Reich et coll. (7), Shatkin (8), Harbers et coll. (6)]. Chez *Acetabularia*, algue verte unicellulaire, la différenciation du chapeau dépend de substances d'origine nucléaire, qui transmettent l'information génétique du noyau au cytoplasme [Hämmerling (5)]. Cette information persiste plusieurs semaines dans des fragments anucléés. L'actinomycine entraîne une inhibition rapide et profonde de la croissance et de la morphogenèse des fragments nucléés; des chapeaux se forment dans les fragments anucléés traités à l'actinomycine, mais leur croissance ultérieure est inhibée [Brachet et Denis (2), Schweiger et Schweiger (9), Zetsche (10)].

Cet effet secondaire de l'actinomycine pourrait être en rapport avec la présence de DNA dans les chloroplastes d'*Acetabularia* [Baltus et Brachet (1), Gibor et Izawa (4)]. Si ce DNA pouvait servir d'amorceur pour la synthèse de RNA, l'actinomycine pourrait agir non seulement au niveau du DNA nucléaire, mais aussi du DNA des plastes. C'est dans l'intention d'éprouver cette hypothèse que nous avons étudié l'incorporation d'actinomycine ^{14}C (contenant 30 % d'actinomycine D et 70 % d'actinomycine C_2).

Des algues d'environ 3 cm ont été sectionnées au tiers de leur longueur en partant de la base, en fragments nucléés et anucléés; 24 h après leur section, ces fragments ont été placés pendant 1 h, 6 h, 10 h, 24 h, 48 h et 4 jours dans l'actinomycine (0,87 μC/ml; 2,36 μC/μM). Les fragments qui avaient séjourné 48 h dans l'actinomycine ont été reportés pendant 48 h dans leur milieu normal. Les fragments ont été fixés par congélation-substitution, enrobés dans la paraffine, puis sectionnés en coupes de 8 μ. Les coupes déparaffinées ont été passées, pendant 40 mn, dans de l'eau distillée à la température de la pièce, puis séchées, recouvertes d'émulsion photographique « G_5 Ilford » et développées après un mois d'exposition. Une partie des lames a été traitée, soit par de la DNase (0,2 mg/ml dans un tampon à pH 7 additionné de Cl_2 Mg M/300) pendant 1 h 30 mn à 37°, puis lavée 20 mn à l'acide perchlorique 2 % à froid, soit par de la RNase (0,2 mg/ml dans le même tampon) dans les mêmes conditions.

Les temps courts d'incubation n'ont pas été retenus, car la répartition dans les tissus est identique à celle de 24 h. Le tableau I résume les résultats obtenus.

A la concentration utilisée (473 μg/ml), l'actinomycine provoque un arrêt brutal de croissance dans les deux types de fragments. Dans les

TABLEAU I.

Incorporation d'actinomycine ^{14}C exprimée en nombre de traces par 100 μ^2.

	Temps d'incubation.		
	24 h.	48 h.	4 jours.
Noyau	0,1	1,4 ↓ Milieu non radioactif 1,4	1,5
Région périnucléaire	0,9	6,1 ↓ Milieu non radioactif 9,0	17,7
Cytoplasme nucléé	1,5	1,2 ↓ Milieu non radioactif 1,0	1,6
Cytoplasme anucléé	0,6	2,6 ↓ Milieu non radioactif 0,7	3,9

fragments nucléés, elle se localise uniformément dans le noyau : le nucléoplasme et le nucléole en voie de régression sont également radioactifs. Il est possible que la pénétration de l'actinomycine dans cette région soit très lente, car la radioactivité n'est décelable qu'après 48 h d'incubation; mais elle est stable et persiste après report des algues en milieu normal. L'actinomycine se fixe plus rapidement dans le cytoplasme de la tige, ainsi que dans une fraction périnucléaire riche en cytoplasme basophile et en chloroplastes gonflés d'amidon (« amyloplastes »). Dans cette dernière fraction, la radioactivité augmente après report en milieu normal; en même temps, celle du cytoplasme de la tige diminue. Une migration du cytoplasme de la tige vers le rhizoïde pourrait expliquer ces faits. Dans les fragments anucléés, l'actinomycine rentre plus vite que dans les fragments nucléés, mais la radioactivité est peu stable : après report en milieu normal, elle devient très faible. Elle est probablement, comme dans les tiges nucléées, localisée au niveau des chloroplastes; toutefois, la méthode autoradiographique ne permet pas de différencier avec certitude les plastes du reste du cytoplasme dans la tige. Dans le noyau, la région périnucléaire et le cytoplasme nucléé, la radioactivité part après digestion à la DNase. Elle persiste après action de la RNase. Dans le cytoplasme anucléé la DNase ôte de 40 à 70 % des traces. La RNase a le même effet.

Le fait que l'actinomycine ^{14}C s'incorpore tant dans les fragments nucléés que les anucléés suggère que le DNA des plastes pourrait servir d'amorceur pour la synthèse de RNA chloroplastique. Ce RNA serait porteur de l'information génétique nécessaire pour la synthèse des protéines chloroplastiques. L'arrêt de cette synthèse expliquerait que la croissance

des chapeaux formés par des fragments anucléés est inhibée par l'actinomycine. Cette conclusion est, cependant, en contradiction avec certains de nos résultats précédents [de Vitry (3)] : ils avaient montré qu'une importante incorporation d'uridine ^{3}H dans le RNA se poursuit en présence d'actinomycine. Il n'est évidemment pas exclu que cette incorporation dans le RNA puisse se faire par une voie indépendante du DNA.

Le Professeur Ciferri nous a procuré l'actinomycine ^{14}C. Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat Euratom-ULB 016-61-10.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) E. Baltus et J. Brachet, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 490.
(2) J. Brachet et H. Denis, *Nature*, 198, 1963, p. 205.
(3) F. de Vitry, *Developmental Biology*, 1964 (sous presse).
(4) A. Gibor et M. Izawa, *Proc. Nat. Acad. Sc. N. Y.*, 1963, p. 1164.
(5) J. Hämmerling, *Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, 131, 1934, p. 1.
(6) E. Harbers, W. Müller et R. Backmann, *Biochem. Z.*, 337, 1963, p. 224.
(7) E. Reich, I. H. Goldberg et M. Rabinovitz, *Nature*, 196, 1962, p. 743.
(8) A. J. Shatkin, *Biochim. Biophys. Acta*, 61, 1962, p. 310.
(9) H. G. Schweiger et E. Schweiger, *Naturwiss.*, 50, 1963, p. 260.
(10) K. Zetsche, *Naturwiss.*, 51, 1964, p. 18.

(*Laboratoire de Morphologie animale de la Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Analyse colorimétrique de l'activité auxines-oxydasique et étude des effecteurs négatifs.* Note (*) de M. **Thomas Gaspar** [1], présentée par M. Lucien Plantefol.

Des extraits auxines-oxydasiques bruts de racines de *Lens* semblent contenir un effecteur particulier qui protège l'acide β-indolylacétique de sa destruction sans en empêcher la coloration par le réactif de Salkowski. Ce fait expliquerait en partie pourquoi l'inactivation d'une quantité donnée d'auxine par ces extraits n'est jamais totale.

En suivant colorimétriquement (réaction de Salkowski) la destruction oxydasique de l'acide β-indolylacétique (AIA) par des extraits enzymatiques de racines de *Lens*, Pilet et Gaspar [2] ont montré que, quelles que soient la concentration des extraits et la durée de l'incubation, on n'observe jamais une inactivation complète de la quantité d'auxine initialement présente. Plusieurs hypothèses ont été avancées :

— le substrat (AIA) ou l'oxygène jouent en facteurs limitants [3];

— les produits de dégradation de l'AIA peuvent être des inhibiteurs de la réaction [[4], [5], [6]]; de nature indolique, ils peuvent colorer le réactif;

— les extraits étant bruts, l'activité est contrôlée par l'ensemble des effecteurs positifs et négatifs [2].

Les résultats expérimentaux qui font l'objet de cette Note appuient cette dernière hypothèse.

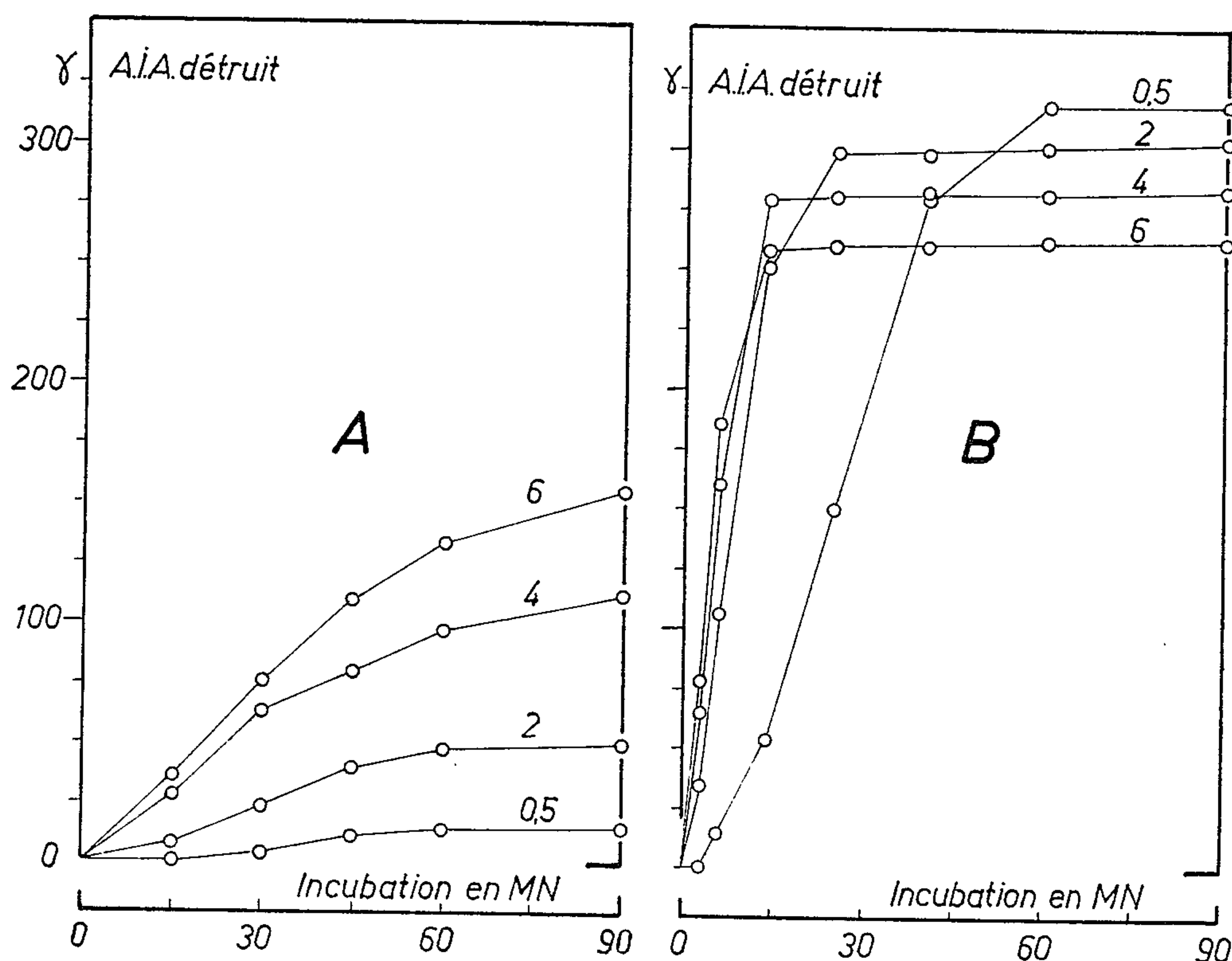
La culture de *Lens* (Maison Humblet, Liège), la préparation des extraits et l'analyse colorimétrique de leur activité ont été décrites ailleurs [[7], [8]].

Après 4 h d'imbibition, les graines sont placées sur papier filtre imprégné d'eau distillée dans une étuve obscure à 25°C. Après 48 h, les racines ont une longueur moyenne de 18 mm. Sous lumière verte, les 12 mm terminaux sont prélevés, puis broyés en présence de tampon-phosphate de pH 6,1 (température : -2 ± 4°C). 100 racines servent à la préparation de 10 ml d'extrait. Le broyat est centrifugé (8 000 t/mn) à la même température; le surnageant est l'extrait brut qui sera utilisé. Une partie aliquote est amenée à 10 ml avec 2 ml d'AIA 10^{-3} M (175 μg/ml) et du tampon : c'est le mélange réactionnel. L'AIA restant après des temps d'incubation déterminés (à 25°C) est mesuré colorimétriquement au spectrophotomètre de Beckman D. U. (535 mμ) en présence de réactif de Salkowski (3 ml $FeCl_3.6H_2O$. 1,5 M; 60 ml H_2SO_4 . 1,84; 100 ml H_2O distillée).

L'activité auxines-oxydasique de mélanges réactionnels (10 ml) contenant 0,5; 2; 4 et 6 ml d'extrait, en présence ou non de 2.4-dichlorophénol (1 ml DCP 10^{-3} M dans les 10 ml du mélange) est suivie pendant 90 mn. Elle est exprimée par la quantité d'AIA détruit dans les mélanges.

Les résultats montrent que :

Fig. A. — En l'absence de DCP, l'activité enzymatique la plus forte est observée dans le mélange contenant le plus d'extrait, quel que soit le temps d'incubation. En présence de 0,5 ml d'extrait, l'activité se manifeste après une période de latence de 15 mn. Dans les mélanges les moins concentrés en extrait (0,5 et 2 ml), la destruction est pratiquement terminée après 90 mn; elle se poursuit dans les solutions avec 4 et 6 ml d'extrait.



Activité auxines-oxydasique d'extraits de racines de *Lens* exprimée en μg d'AIA détruit pour 10 ml de mélange réactionnel (350 μg). Les mélanges actifs contiennent 0,5, 2, 4 ou 6 ml d'extrait plus en A, 1 ml d'eau ou en B, 1 ml de DCP 10^{-3} M.

Fig. B. — En présence de DCP, la destruction est activée et augmentée dans tous les mélanges; la période de latence est ramenée à 3 mn pour 0,5 ml d'extrait; partout, la vitesse maximale de réaction est très fortement amplifiée. Après 60 mn, la destruction atteint un plateau dans chacun des mélanges, plateau d'autant plus proche des 350 μg d'AIA du départ que le mélange contient moins d'extrait.

Nous ne voulons pas discuter ici le rôle important joué par le phénol [(9), (10), (11)] dans le catabolisme auxinique, et manifesté par une réduction des phases de latence et d'induction, une augmentation de la vitesse de réaction, un accroissement de substrat détruit.

Nous voulons retenir le fait qu'en sa présence et après un temps d'incubation déterminé, la destruction maximale d'AIA par un extrait

de racines de *Lens* s'approche d'autant plus de la quantité de substrat présente au départ que cet extrait est moins concentré.

Ce résultat paraît mettre en évidence dans les extraits de *Lens* l'existence d'un effecteur particulier qui, sans agir sur la cinétique enzymatique, « protégerait » le substrat de sa destruction; cette protection de l'AIA cependant n'empêcherait pas sa coloration par le réactif de Salkowski. Un autre fait semble appuyer la présence d'un tel effecteur : des extraits de *Lens* purifiés par l'acétone, le méthanol ou l'éther, en présence de DCP, détruisent plus d'AIA que les extraits bruts [8].

L'hypothèse de cet « effecteur protecteur d'AIA » permet d'expliquer deux phénomènes :

— en partie, le fait que la destruction de l'AIA par l'extrait de *Lens* (mesurée colorimétriquement) n'est jamais totale;

— la variation de l'activité en fonction de la concentration de l'extrait de *Lens*, en présence d'une quantité de substrat déterminée [[2], [12]].

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Aspirant du F. N. R. S., 3, rue Fusch, Liège (Belgique).

(2) P.-E. Pilet et Th. Gaspar, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2322; *Physiol. Plant.*, 17, 1964, p. 324.
(3) Y. W. Tang et J. Bonner, *Biochem. Arch.*, 13, 1947, p. 11.
(4) M. H. Van Raalte, *Ann. Bogorienses*, 1, 1954, p. 167.
(5) P.-E. Pilet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1896.
(6) P.-E. Pilet, J. Bonhote et M. Baillod, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2098.
(7) P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.
(8) Th. Gaspar, C. Leyh et M. Bastin, *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.*, 1964 (sous presse).
(9) P. L. Goldacre, A. W. Galston et R. L. Weintraub, *Arch. Bioch. Biophys.*, 43, 1953, p. 358.
(10) P.-E. Pilet, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Rev. gén. Bot.*, 66, 1959, p. 450.
(11) J. A. Sacher, *Plant Physiol.*, 37, 1962, p. 74; *Amer. J. Bot.*, 50, 1963, p. 116.
(12) Th. Gaspar et P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 71, 1964, p. 22.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Liège.*)

ZOOLOGIE. — *Les Archæa (Aranéides) et leur cocon.* Note (*) de MM. **Jacques Millot**, Membre de l'Académie, et **Roland Legendre.**

Découverte et étude d'un mode inédit de transport et de protection du cocon ovigère, propre aux femelles d'Archæa, Araignées malgaches d'un particulier intérêt.

Les rapports entre les Araignées et leur ponte forment un des chapitres les plus variés et les plus captivants de la biologie de ces animaux. Il est bien connu que les femelles de certaines espèces chasseresses errantes portent avec elles leur cocon, soit fixé à leurs filières (*Lycosidæ*), soit serré dans leurs chélicères (*Sicariidæ*, *Pisauridæ*). D'autres Araignées normalement vagabondes fabriquent un abri soyeux dans lequel elles déposent leurs œufs, montant à leur côté une garde vigilante et abandonnant ainsi jusqu'à l'éclosion leur existence nomade pour une vie semi-sédentaire (*Salticidæ*, *Clubionidæ*, *Oxyopidæ*). Les *Archæa* étant, malgré leur haute originalité, à considérer comme des chasseresses errantes [J. Millot (3), R. Legendre (2)], on pouvait s'attendre à voir les jeunes mères assurer, d'une manière ou d'une autre, la garde de leur cocon. Nous avons été assez heureux pour découvrir chez les diverses femelles malgaches de ce genre [et plus spécialement chez celles d'*A. vadoni*, J. Millot (3) que les circonstances nous ont permis d'observer plus en détail que les autres], un procédé curieux et jusqu'alors inédit de protection et de transport du sac ovigère : la mère traîne celui-ci à sa suite accroché aux griffes tarsales de la troisième paire de pattes marcheuses, pendant toute la durée du développement des œufs et jusqu'à la libération complète des nymphes.

Le cocon d'*A. vadoni*, comme celui des autres *Archæa*, est relativement grand, son volume dépassant celui de l'abdomen de l'Araignée (1,5 à 2 mm). Approximativement sphérique, il est formé de deux couches de soie, une interne très serrée, de couleur grisâtre et une externe plus lâche et plus grossière, jaune brunâtre piquetée de taches brunes. A cette enveloppe externe sont souvent accrochés des fragments végétaux divers (lichens entre autres) provenant du milieu forestier dans lequel vivent les *Archæa* : ces débris, adjoints semble-t-il fortuitement au cocon, le rendent parfaitement homochrome avec l'environnement.

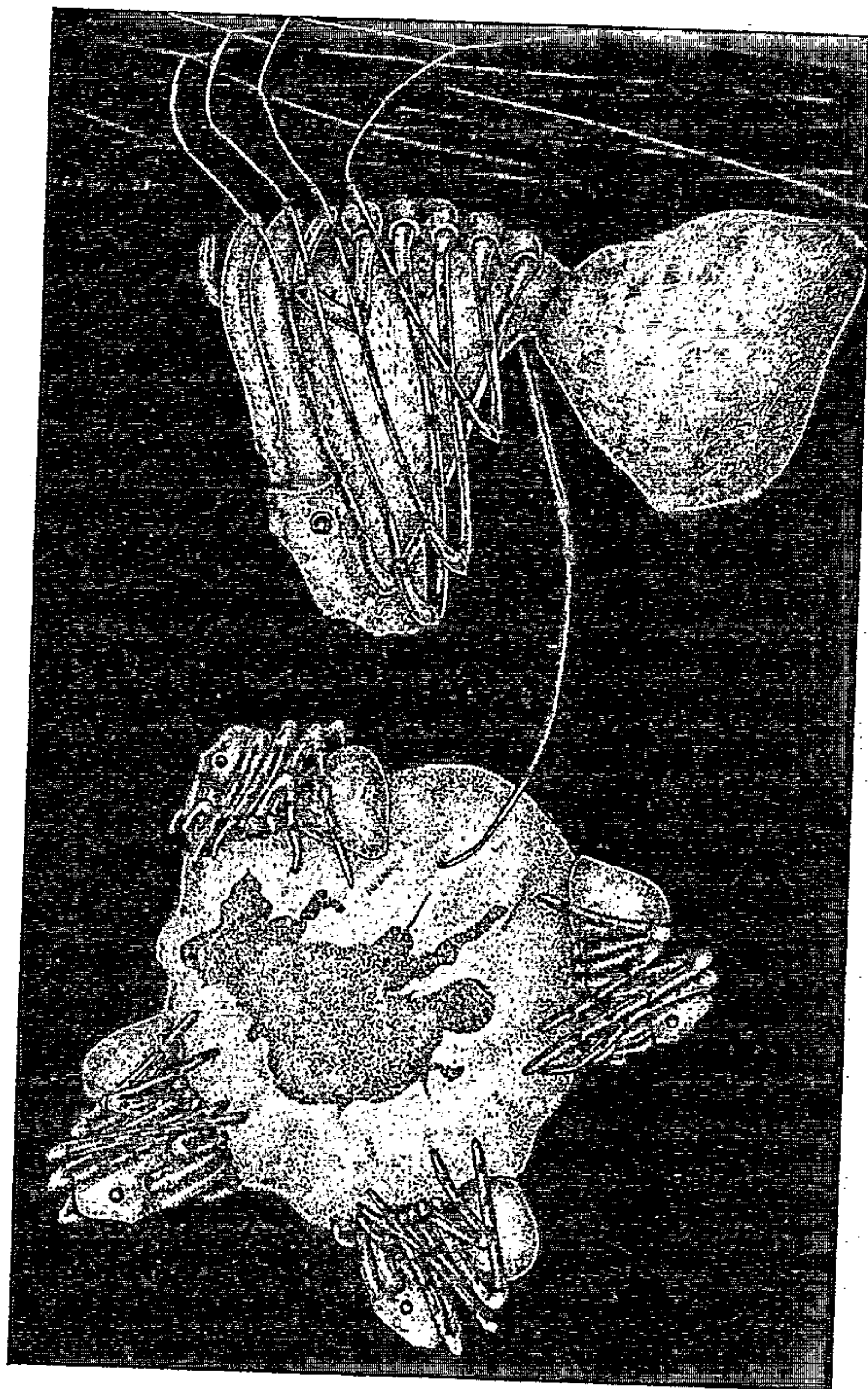
Le nombre des œufs déposés dans un cocon d'*A. vadoni* varie d'après nos recherches de 6 à 16, avec une moyenne de 8. Voici quelques précisions sur ce nombre ainsi que sur la date et le lieu de capture de femelles porteuses recueillies au cours d'investigations systématiques dans les forêts de Moramanga et d'Analamazaotra à l'Est de Tananarive :

30 octobre 1958 : 7 femelles porteuses (Périnet-Analamazaotra), moyenne 6 œufs par cocon.

14 novembre 1958 : 2 femelles porteuses (Périnet-Analamazaotra, 7 et 11 œufs.

4 novembre 1959 : 1 femelle porteuse (Périnet-Analamazaotra), 8 œufs.
7 novembre 1960 : 2 femelles porteuses (Périnet-Analamazaotra), 9 et 11 œufs.
20 décembre 1960 : 1 femelle porteuse (Périnet-Analamazaotra), 7 œufs.
1er mars 1964 : 1 femelle porteuse (Périnet-Analamazaotra), 9 œufs.
2 mars 1964 : 1 femelle (Moramanga), 16 œufs.

Il ressort de ce tableau que, dans les forêts du centre-est de l'île au moins, la ponte a lieu chez *A. vadoni* pendant toute la saison chaude, et pendant celle-ci seulement : aucune des nombreuses femelles capturées en période froide (avril à septembre) dans les mêmes localités n'avaient de cocon.



Femelle d'*Archæa vadoni* portant un cocon fixé à sa P 3 gauche : quatre nymphes sorties du sac restent temporairement accrochées à ses parois.

Malgré sept années de recherches assidues, nous n'avons pu observer ni la ponte, ni la confection du sac d'œufs qui ne semblent jamais avoir lieu en captivité. Les femelles porteuses agrippent fortement celui-ci à l'aide des griffes tarsales de leur troisième paire de pattes marcheuses, l'amarrant généralement à la patte gauche, mais sans que cette particularité soit obligatoire. Il arrive, en effet, à la mère de changer son cocon de patte en le transférant à l'appendice symétrique. L'échange se fait en une

dizaine de secondes, et toujours en position physiologique de suspension, c'est-à-dire la tête en bas : l'animal reporte la patte porteuse à hauteur de l'abdomen et croche avec la patte opposée dans la soie du cocon, qui est alors redescendu par extension de l'appendice (*fig.*). Il est très difficile de faire lâcher à une femelle son sac d'œufs; lorsqu'à l'aide d'une épingle emmanchée on y réussit, l'Araignée n'a de cesse de retrouver son bien et, dans son émotion, fait alors preuve d'une rapidité de mouvements bien surprenante quand on connaît l'allure lente et compassée habituelle aux *Archæa*. Lorsque la femelle se déplace en position normale, le cocon est traîné comme un boulet au bout de la patte dépliée; lorsqu'elle est suspendue au support, la patte tenant le cocon est étendue et celui-ci pend vers le bas. Sur des sujets maintenus en captivité, nous avons pu voir des femelles se séparer spontanément de leur cocon en l'appendant pour un court instant à une toile rudimentaire hâtivement tissée, mais sans jamais l'abandonner.

Fait exceptionnel, nous avons capturé le 14 novembre 1958, dans la forêt d'Analamazaotra, un mâle d'*A. vadoni* traînant une boule de soie brunâtre accrochée à sa troisième patte marcheuse droite. Ce mâle, qui a survécu deux jours en élevage, se séparait de temps en temps de son fardeau pour l'accrocher à une toile lâchement tissée; il s'en approchait et la mordillait alors. Ouverte et examinée, cette boule de soie contenait des débris informes d'Arthropodes inidentifiables. C'est la seule fois où nous avons assisté à ce comportement aberrant d'un mâle d'*Archæa* traînant un pseudo-cocon.

La durée du développement des *A. vadoni* est d'une vingtaine de jours [1] pendant lesquels les femelles ne quittent pas leur cocon. Lors de l'éclosion ou plus exactement de l'exode des nymphes, le sac est lâché par la femelle et accroché à une petite toile grossière. Nous avons assisté à cette sortie (16 novembre 1958; 4 mars 1964); la femelle ayant déposé son cocon sur la toile travaille celui-ci à l'aide de ses pattes et le mordille avec ses chélicères, dissociant partiellement la soie et facilitant ainsi la sortie des nymphes. Les *Archæa* étant, comme la plupart des autres Araignées, des animaux essentiellement tactiles, il est fort vraisemblable que la femelle perçoit les mouvements des jeunes nymphes sortant de leur étape d'immobilité et que, par réflexe, comme cela d'ailleurs s'observe chez d'autres familles d'Aranéides, elle aide à ouvrir le cocon. Il est, en tous cas significatif que, si l'on enlève à la femelle son cocon et qu'on le maintienne clos, la libération des nymphes ne se fait pas : bien que parfaitement développées, celles-ci périssent à l'intérieur, incapables d'atteindre l'air libre. Dès leur sortie, les jeunes nymphes restent un certain temps agrippées à la paroi extérieure du cocon; la femelle reprend alors celui-ci à sa manière habituelle et continue à le traîner avec les jeunes fixés à sa périphérie. Après 12 à 24 h de ce curieux transport passif (*fig.*) les jeunes nymphes se dispersent sans accomplir de mue et construisent, sans avoir pris de

nourriture, une petite toile individuelle. La femelle abandonne alors le cocon désaffecté et, dès ce moment, les jeunes mènent une vie entièrement indépendante.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) R. Legendre, *Mém. Inst. Rech. scient. Madagascar*, A, 13, 1959, p. 67-79.

(2) R. Legendre, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 316-319.

(3) J. Millot, *Mém. Inst. Rech. scient. Madagascar*, A, 1, 1948, p. 3-14.

(*Laboratoire de Zoologie-Biologie générale*
de l'Université de Madagascar
et *Institut de Recherche scientifique de Madagascar.*)

ZOOLOGIE. — *Sur l'établissement de formules précisant l'ordre d'apparition des trichobothries au cours du développement post-embryonnaire chez les Pseudoscorpions (Arachnides).* Note (*) de M. **Max Vachon**, présentée par M. Jacques Millot.

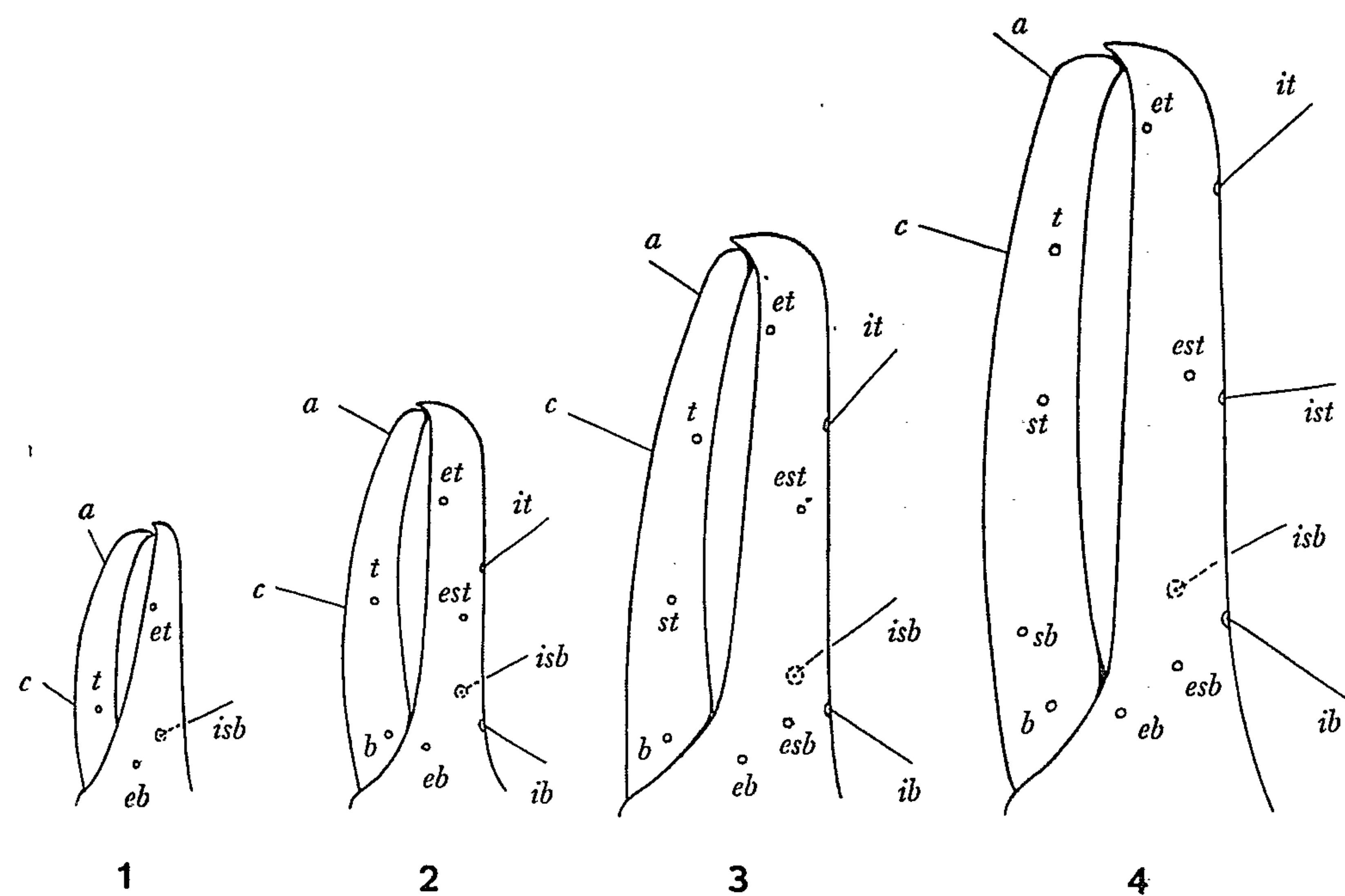
Au cours du développement post-embryonnaire, les soies sensorielles des pattes-mâchoires ou trichobothries, qui sont au nombre de 4 chez la protonymphe, passent à 8 chez la deutonymphe, à 10 chez la tritonymphe et à 12 chez l'adulte. Il est possible, en désignant par leur nom les trichobothries apparaissant à chaque stade, d'établir des formules dynamiques traduisant la genèse progressive du revêtement trichobothrial. Trois exemples de formules sont donnés afin d'en souligner la simplicité et l'importance, tant au point de vue systématique que phylogénétique.

Les Pseudoscorpions possèdent sur les pinces de leurs pattes-mâchoires des soies sensorielles ou trichobothries. Sauf de rares exceptions, le doigt mobile de la pince, *chez l'adulte*, porte 4 trichobothries et le doigt fixe (y compris la main) 8. Le petit nombre de ces soies, leur constance numérique pour la presque totalité des espèces, donnent aux trichobothries un rôle systématique important. C'est à J. C. Chamberlin [1] que revient le mérite d'avoir imaginé et mis au point une nomenclature trichobothriale dont la figure 4 donne un aperçu. Pour devenir adultes, les Pseudoscorpions passent par les stades de protonymphe, deutonymphe et tritonymphe. En 1934 [2], nous avons mis en évidence une loi qui n'a, depuis, jamais été contredite : chaque stade est caractérisé par un nombre fixe de trichobothries, 4 chez la protonymphe (*fig.* 1), 8 chez la deutonymphe (*fig.* 2), 10 chez la tritonymphe (*fig.* 3) et 12 chez l'adulte (*fig.* 4).

La dénomination des trichobothries nymphaires nous paraît aussi importante, systématiquement, que celle des adultes. Dès 1936 [3], nous avons dressé des tableaux précisant l'ordre d'apparition des différentes trichobothries au cours du développement chez quelques espèces. De nombreux auteurs ont suivi notre exemple et nommé les trichobothries des nymphes dont ils faisaient l'étude. Les renseignements fournis par la bibliographie, à ce sujet, montrent que, selon les auteurs, cette nomenclature varie. Nous pensons, au contraire, que *le développement de la trichobothriotaxie* (nombre, position des trichobothries) *suit des lois précises.* C'est dans le but de mettre celles-ci en évidence que nous proposons d'établir des formules, non point statiques et limitées au seul stade adulte, mais des *formules dynamiques intéressant tous les stades du développement*, permettant de résumer les transformations que subit la trichobothriotaxie au cours du développement post-embryonnaire.

Pour établir les dites formules, nous prendrons comme exemple l'espèce commune *Chelifer cancroides* L. dont les figures 1, 2, 3 et 4 précisent la disposition et le nom des trichobothries à chaque stade.

Chaque formule comporte trois lignes, la première commençant toujours par dm, intéressant le doigt mobile, la seconde, commençant toujours par dfe, intéressant la série *externe* du doigt fixe, la troisième enfin, commençant toujours par dfi, intéressant la série *interne* du doigt fixe. Sur chaque ligne, les quatre stades se succèdent selon l'ordre normal : protonymphe, deutonymphe, tritonymphe et adulte, ce qui donne 4 colonnes. Pour chaque stade, c'est-à-dire dans la colonne qui lui appartient, sont inscrites la ou les trichobothries *apparaissant au stade considéré.*



Répartition des trichobothries sur les doigts de la pince gauche, vue latéralement chez *Chelifer cancroides* L.

1, protonymphe; 2, deutonymphe; 3, tritonymphe; 4, adulte. Afin de rendre les dessins plus clairs, les trichobothries externes ne sont représentées que par leur aréole d'insertion. *a*, *c*, soies ordinaires, longues, dites « pseudotactiles »; les autres abréviations précisent les trichobothries.

Les dispositions relevées pour les figures 1 à 4 se résument ainsi :
Chelifer cancroides L. (famille des Cheliferidae) :

	Proto.	Deuto.	Trito.	Ad.
dm :	*t*	*b*	*st*	*sb*
dfe :	*et*, *eb*	*est*	*esb*	
dfi :	*isb*	*it*, *ib*		*ist*

Une telle formule qui comporte trois lignes et quatre colonnes est à double entrée. Si on la lit *horizontalement*, elle précise le nombre et le nom des trichobothries qui apparaissent à chaque stade pour chacune des trois séries de trichobothries. Si on la lit *verticalement*, cette formule

précise le nombre et le nom des trichobothries *nouvelles*, apparaissant à chaque stade, mais aussi le nombre et le nom de toutes les trichobothries possédées à ce stade : il suffit en effet, pour un stade, d'ajouter les trichobothries existant aux stades précédents. Par exemple, chez la tritonymphe (3e colonne), deux trichobothries nouvelles : *st*, *esb* auxquelles il faut ajouter les quatre trichobothries de la deutonymphe (2e colonne) et les quatre trichobothries de la protonymphe (1re colonne), ce qui donne en tout dix trichobothries, toutes nommées.

Les mêmes directives étant appliquées à deux autres espèces dont nous avons pu suivre tous les stades, les deux formules suivantes ont pu être dressées :

Neobisium simile (C. L. K.) (famille des Neobisiidae) :

	Proto.	Deuto.	Trito.	Ad.
dm :	*t*	*b*	*st*	*sb*
dfe :	*et*, *eb*	*est*	*esb*	
dfi :	*ist*	*it*, *ib*		*isb*

Chthonius tetrachelatus (Pryes.) (famille des Chthoniidae) :

	Proto.	Deuto.	Trito.	Ad.
dm :	*t*	*st*	*b*	*sb*
dfe :	*et*, *eb*	*est*	*esb*	
dfi :	*ist*	*it*, *ib*		*isb*

L'avantage de telles formules qui sont à double entrée est de permettre la comparaison des dispositions horizontales (doigt par doigt) et des dispositions verticales (stade par stade) entre les espèces. Tous les *Neobisium* (huit espèces) que nous avons étudiés personnellement ou en collaboration avec P. D. Gabbutt [4] ont une formule identique à celle que nous proposons pour *N. simile*. Tous les *Chthonius* que nous avons examinés (trois espèces) ont la même formule que *C. tetrachelatus*. Tous les Cheliferidae (sept espèces) dont nous avons recherché la trichobothriotaxie post-embryonnaire nous ont conduit à la formule proposée pour *Chelifer cancroides*. C'est pourquoi nous présumons que les formules en question ont une valeur au moins générique, sinon familiale. Les espèces dont nous avons établi la formule appartiennent à trois familles différentes : les trois formules ont chacune leur particularité, il suffit de les comparer pour s'en apercevoir.

Nous sommes convaincu que les formules que nous proposons aujourd'hui permettront, lorsque de très nombreux cas auront été examinés, de mieux comprendre l'évolution trichobothriotaxique au cours du développement post-embryonnaire et, vraisemblablement, d'uniformiser la nomenclature des trichobothries nymphaires, nomenclature jusqu'à présent très incertaine. De plus, ces formules seront extrêmement utiles chez les espèces qui, adultes, ayant moins de 12 trichobothries, ont subi des arrêts de

croissance laissant la trichobothriotaxie des doigts à l'un des stades du développement post-embryonnaire ([3]). La comparaison de formules précisant le nom des trichobothries, stade par stade, conduira à d'utiles conclusions systématiques et phylogénétiques chez les Pseudoscorpions.

(*) Séance du 27 avril 1964.

([1]) J. C. CHAMBERLIN, *Pan Pacif. Ent.*, 1, n° 1, 1924, p. 32-40.
([2]) M. VACHON, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 59, 1934, p. 154-159 et 405-416.
([3]) M. VACHON, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 8, n° 1, 1936, p. 77-83.
([4]) P. D. GABBUTT et M. VACHON, *Proc. Zool. Soc. London*, 141, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie, Arthropodes, du Muséum,*
61, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

ZOOLOGIE. — *La trichobothriotaxie et ses variations au cours du développement post-embryonnaire chez l'Araignée* Gasteracantha versicolor, (Walck.) (Argiopidæ). Note (*) de M. **Michel Emerit**, présentée par M. Jacques Millot.

Chez les Araignées, le tibia et le basitarse (parfois le tarse) des pattes portent des soies sensorielles spéciales nommées trichobothries dont le nombre augmente au cours du développement post-embryonnaire. M. Vachon [(1), (2)] a imaginé et utilisé des formules trichobothriales particulières à chaque stade. Mais aucune recherche n'avait été faite dans le but de préciser, par rapport aux trichobothries existantes, la répartition des trichobothries nouvelles naissant à chaque stade.

L'objet de cette Note est de préciser l'accroissement du nombre des trichobothries, les variations de leur répartition aux différents stades du développement post-embryonnaire, c'est-à-dire les modifications successives de la trichobothriotaxie.

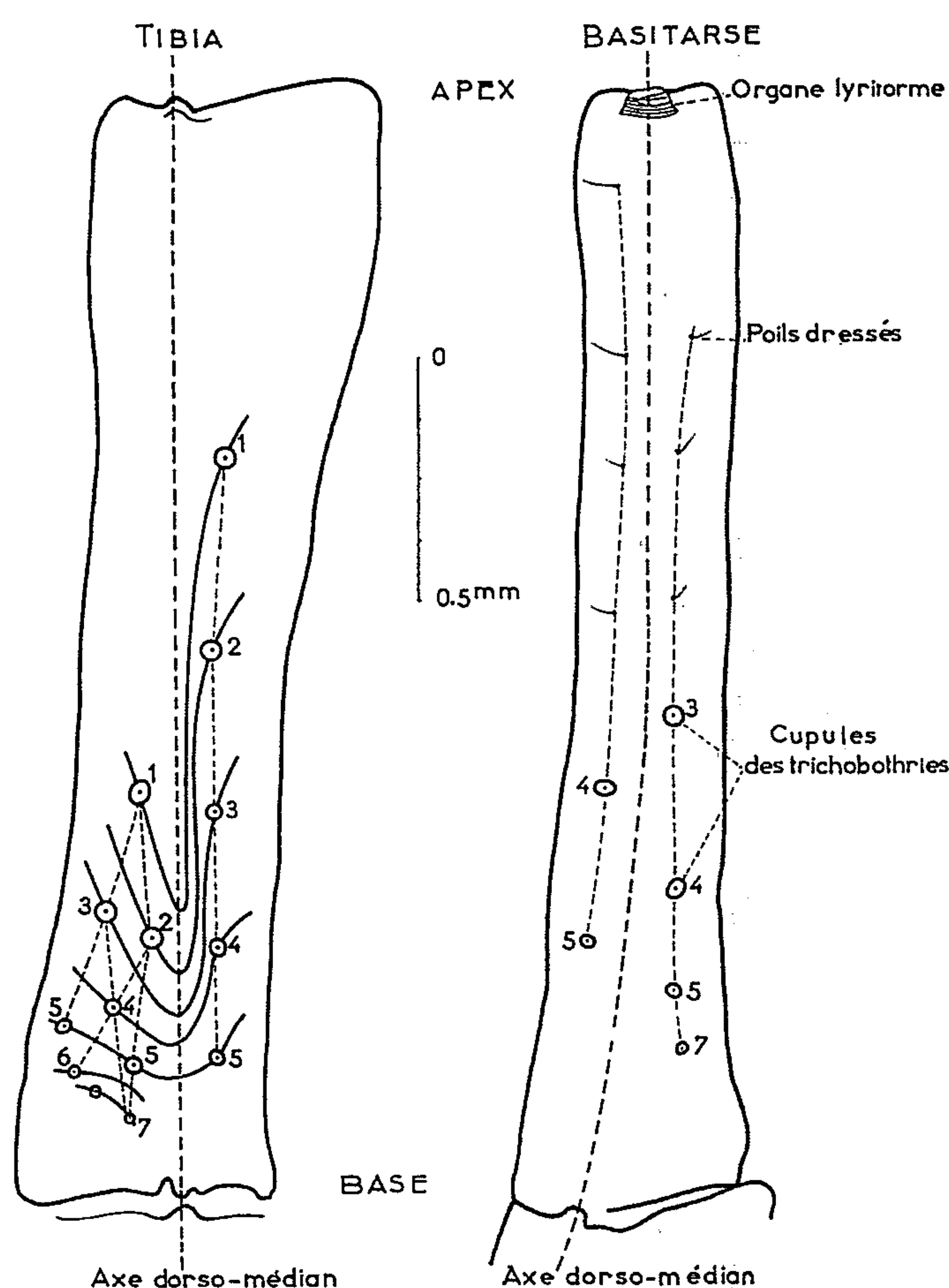
La technique utilisée est simple (3) et nous l'avons appliquée à l'espèce *Gasteracantha versicolor* qui vit en populations nombreuses sur le plateau malgache et dont nous étudions, depuis trois ans, la grande variabilité intraspécifique.

Par superposition de nombreux dessins faits à la même échelle, nous établissons, pour un article donné, une succession de stades de complexité trichobothriale croissante. La dérivation des stades les uns des autres se fait grâce à l'intervention des dessins d'exuvies : la carte trichobothriale d'une patte peut ainsi se superposer, compte tenu du rapport d'agrandissement global de l'article, à la carte de l'exuvie d'une patte homologue provenant d'un animal plus âgé. De proche en proche, nous avons pu ainsi reconstituer l'ensemble du développement, uniquement à partir de récoltes et de courts élevages de survie (l'élevage complet ayant échoué).

Les trichobothries nouvelles apparues à chaque stade proviennent toujours de la base de l'article, et persistent, durant toute la succession des stades suivants, en dérivant vers l'apex de celui-ci et en conservant leur disposition. Aucune ne disparaît.

Quatre zones de trichobothriotaxie peuvent être distinguées par appendice, deux sur le tibia de part et d'autre d'une ligne dorso-médiane, et deux homologues sur le basitarse. Pour chaque zone, on retient, parmi toutes les séries évolutives possibles du nombre de trichobothries, une série type, représentée par le maximum de recoupements. La collation des séries types pour l'ensemble des appendices, jointe aux comparaisons des cartes complètes de chaque article, permet d'obtenir le nombre de stades de la population étudiée et les cartes trichobothriales théoriques de chaque stade.

Les fluctuations des formules trichobothriales réelles des différents échantillons par rapport à la série type montrent que les évolutions des diverses zones sont parallèles et synchronisées en principe, mais qu'il peut y avoir, pour une zone donnée, un certain retard ou une avance par rapport à l'évolution du reste.



Gasteracantha versicolor (Walckenaer, 1841).
Tibia et basitarse de la dernière patte, du côté droit, en vue dorsale (seules, les cupules des trichobothries sont figurées).

La superposition exacte de dessins d'appendices différents à des stades différents confirme l'affinité existant entre les deux premières paires de pattes thoraciques d'une part, entre les deux dernières de l'autre, les pattes extrêmes étant plus avancées, à un stade donné, dans leur trichobothriotaxie, que les pattes moyennes. Les affinités du pédipalpe restent obscures.

La méthode décrite a permis d'établir qu'il existe, chez *G. versicolor*, après un stade larvaire unique, *au moins* sept stades d'intermue (peut-être huit) si l'on tient compte de certains individus très vieux à stocks de trichobothries plus complets que ceux du stade 7, mais qui n'ont pu

être raccordés à ce dernier stade faute d'exuvies. Le premier stade nymphal est obtenu aussi à partir de l'élevage des pontes.

Les femelles pondeuses appartiennent aux stades 6, 7, 8, ... avec une majorité au stade 7. Cet étalement, qu'on retrouve chez les mâles adultes (ceux-ci correspondent aux stades 3 et 4 des femelles) peut s'expliquer, soit par l'existence de mues post-nuptiales, soit par une fluctuation dans la fixation de l'époque du stade de maturité sexuelle. La sexualisation des mâles a un caractère néoténique certain par rapport aux femelles.

Une nomenclature pratique peut être proposée (*fig.*) : si nous désignons par 1 la trichobothrie apparaissant au stade 1; 2, celles qui apparaissent au stade 2, et ainsi de suite, nous pouvons savoir, par simple lecture sur une carte donnée, quels sont les apports successifs en trichobothries au cours de l'évolution de l'article.

En joignant par des lignes les trichobothries anciennes à celles qui sont les plus récentes, nous obtenons des séries, soit complètes (exemple : 1, 2, 3, 4), soit possédant des points manquants, points dont la place peut être établie par intrapolation.

En joignant par des lignes tous les points portant le même numéro, nous obtenons un réseau de courbes d'égale trichobothriotaxie (exemple : la courbe 3 est le lieu de toutes les cupules pouvant apparaître au stade 3).

Ce réseau donne une idée des territoires successifs interressés par la trichobothriotaxie au cours des divers stades.

De plus, il matérialise deux champs gradients induisant l'apparition de trichobothries nouvelles : un champ transversal partant de l'axe dorsomédian de la patte, et un champ longitudinal allant de la base vers l'apex. Lorsque le champ transversal est faible par rapport au champ longitudinal, les cupules se disposent suivant une ligne longitudinale, lorsqu'il est fort, elles se disposent suivant un damier pseudo-losangique. Ces deux dispositions se rencontrent dans l'exemple proposé en illustration (tibia de la dernière paire de pattes droites au stade 7). Il en résulte une dissymétrie dans la carte des champs, dissymétrie qui est caractéristique des deux dernières paires de pattes, et s'accroît de stade en stade. Elle est par contre faible dans le cas des deux premières paires de pattes thoraciques et elle est nulle dans le cas du pédipalpe.

L'intérêt de cette méthode de représentation est de matérialiser un phénomène inducteur qui ne se limite probablement pas à la seule trichobothriotaxie, mais intéresse la morphogenèse de la patte tout entière.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) M. Vachon, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 82, 1957, p. 337.

(2) M. Vachon, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 83, 1958, p. 429.

(3) M. Emerit, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 88, 1963, p. 351.

(*Laboratoire de Zoologie-Biologie générale de l'Université de Madagascar, Tananarive.*)

CYTOLOGIE. — *Quelques observations sur l'ultrastructure des cellules sensorielles des neuromastes du Goujon :* Gobio fluviatilis (*Cuv. Val.*). Note (*) de Mme **Bernadette Pomès-Delaveuve**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des neuromastes de la ligne latérale de Goujons examinés sous le microscope électronique en coupes longitudinales ont montré la structure suivante :

— des *cellules de soutien* occupant toute la hauteur du neuromaste; leur noyau basal est allongé et volumineux et le cytoplasme de cette région est très riche en ergastoplasme. Elles se continuent par une bande cytoplasmique étroite où se trouvent des granules de sécrétion et se terminent dans le canal latéral par des microvillosités;

— des *cellules sensorielles* très allongées, séparées les unes des autres par les cellules de soutien. Elles n'atteignent jamais la base de l'épiderme et présentent trois régions distinctes : une région basale élargie comprenant une portion infranucléaire plus ou moins riche en vésicules où l'on observe les terminaisons nerveuses et un noyau occupant pratiquement toute la largeur de la cellule, une région moyenne particulièrement riche en mitochondries [comme nous l'avons déjà observé en microscopie optique sur le Vairon (5)], en éléments du réticulum endoplasmique et en nombreux filaments (la disposition de cet ensemble étant grossièrement parallèle à l'axe de la cellule), une région apicale portant les cils sensoriels de deux types : stéréocils et cils vibratiles (un par cellule). C'est cette région que nous étudierons ici.

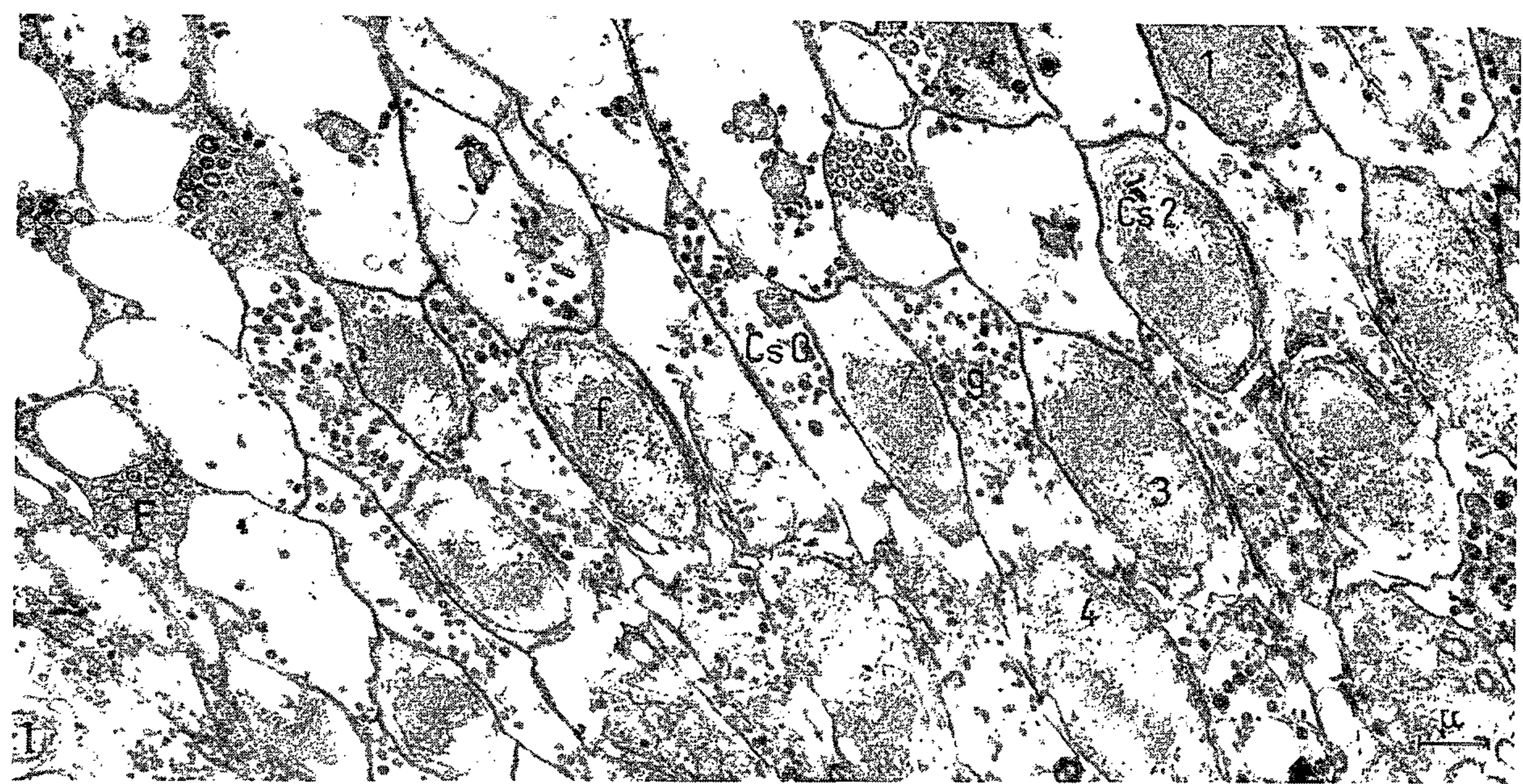
En examinant des coupes axiales et tangentielles de neuromastes, on constate que, dans la région apicale, se différencie un cytoplasme très riche en fines fibrilles orientées, soit parallèlement à la surface (*fig.* 2), soit parallèlement à l'axe de la cellule (*fig.* 3) et qui forme donc un réseau très fin donnant à l'ensemble un aspect granulaire. Ces fibrilles semblent avoir pour origine les filaments observés dans la région moyenne. Cette zone s'étend plus ou moins profondément dans le cytoplasme et présente l'aspect d'une pyramide, de sa base partent les stéréocils; elle ne recouvre pas toute la surface cellulaire, elle n'atteint jamais les bords de la cellule et,

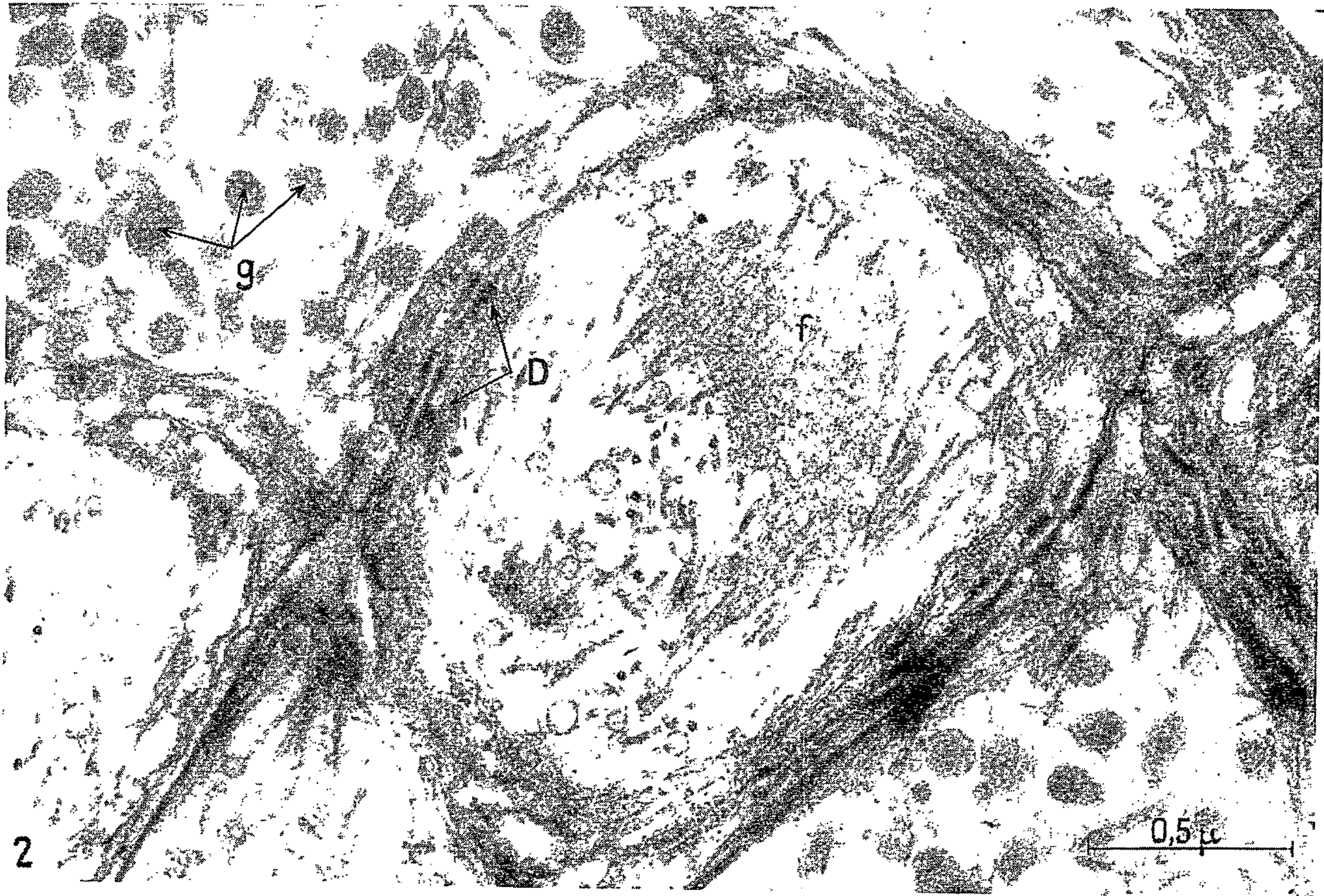
Explication des Planches.

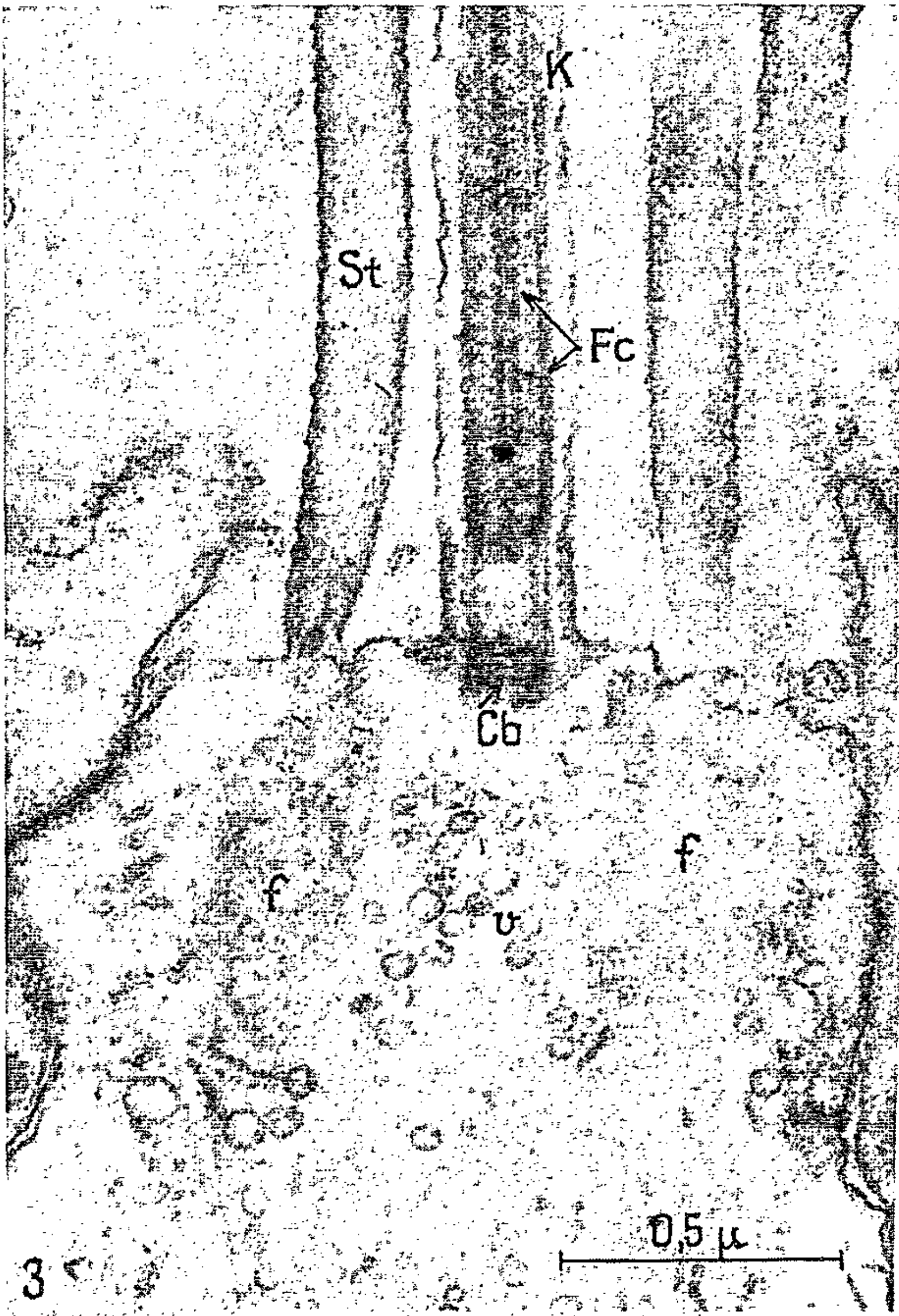
Planche I.

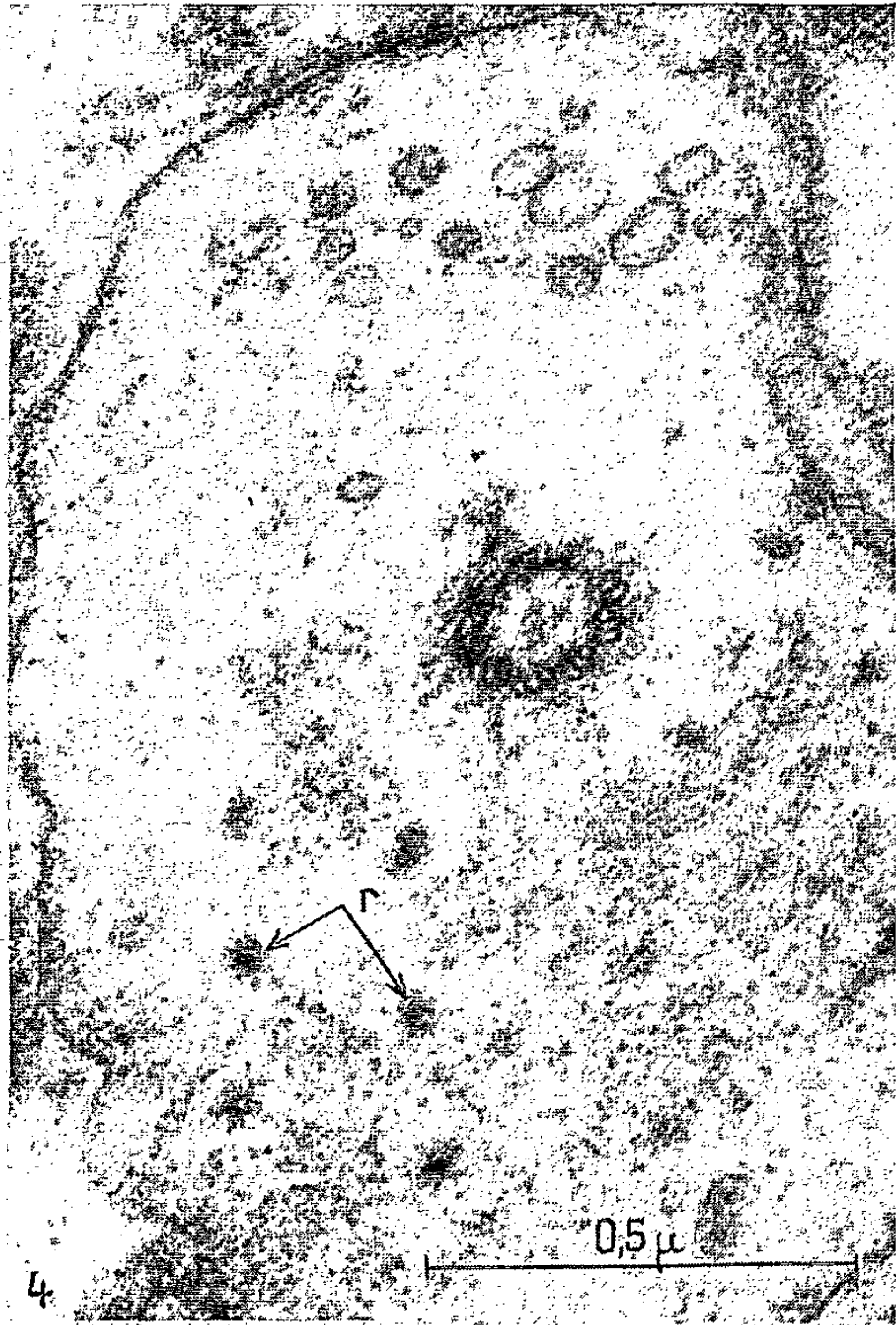
Fig. 1. — Coupe tangentielle d'un neuromaste. *Cs*, cellule sensorielle; *CSo*, cellule de soutien; *F*, faisceau ciliaire; *f*, zone filamenteuse; *g*, grains de sécrétion. Coloration à l'acide phosphotungstique (G × 7 675.)

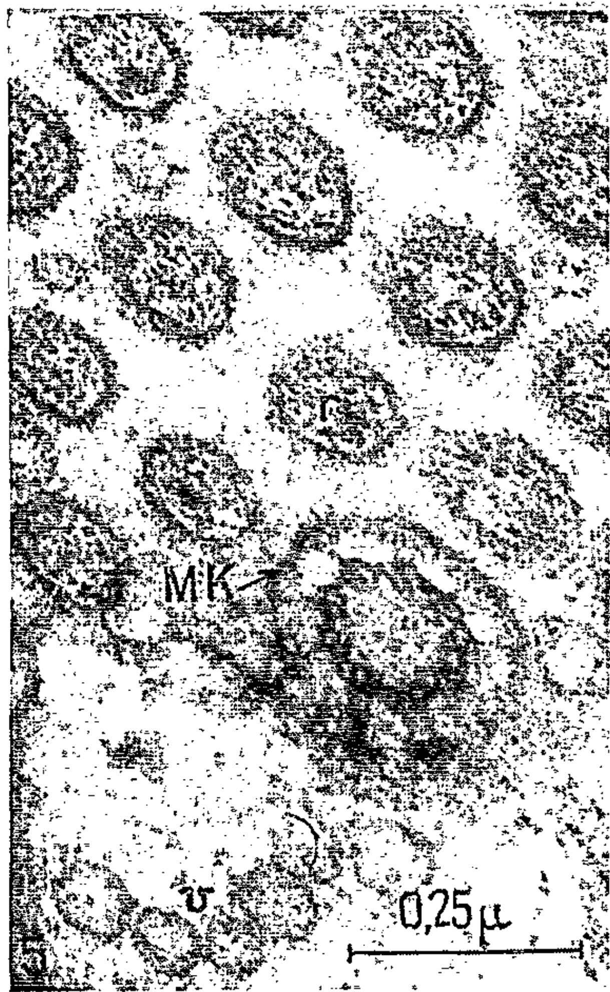
Fig. 2. — Détail de la région apicale d'une cellule sensorielle en coupe tangentielle. *D*, desmosome. Coloration à l'acide phosphotungstique. (G × 48 500.) Fixation OsO_4 tamponné.

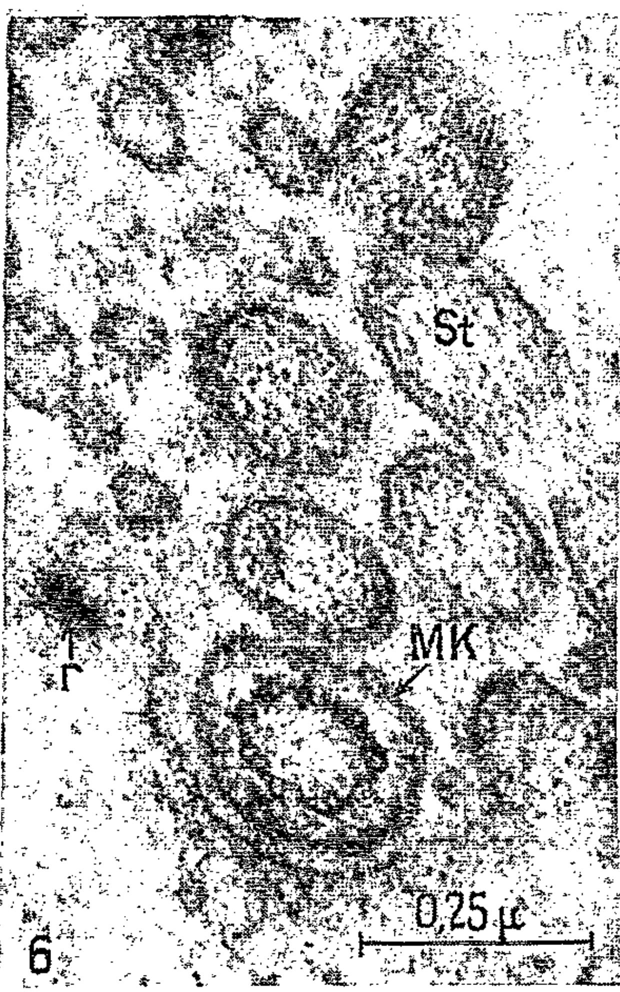

1
Cs 2
Cs 0
f
g
3
4
F
μ


g
D
f
2
0,5 μ


K
St
Fc
Cb
f
f
v
0,5 μ
3


r
0,5 μ
4


MK
v
0,25 μ


St
r
MK
0,25 μ
6


St
Fa
7

Planche II.

Fig. 3. — Coupe longitudinale passant par l'axe du cil. *K*, cil; *St*, stéréocil; *Cb*, corpuscule basal; *Fc*, fibres ciliaires; *f*, zone filamenteuse; *v*, vésicules; *r*, racine d'un stéréocil. Coloration à l'acétate d'uranyle. (G × 48 250.)

Fig. 4. — Coupe transversale d'un corpuscule basal.

Fig. 5. — Coupe légèrement oblique du cil immédiatement à sa base.

Fig. 6. — Coupe à un niveau supérieur au précédent. (G × 73 750.)

Fig. 7. — Coupe d'un cil montrant deux fibrilles annexes (*Fa*). (G × 60 000.) *MK*, membrane du cil. Coloration à l'acide phosphotungstique.

en particulier, elle est absente au niveau de l'insertion du cil vibratile, où l'on observe alors un cytoplasme clair et pourvu d'assez grosses vésicules (*fig.* 3, 5).

Cette formation déjà observée par Trujillo-Ceñoz [6] chez *Cnesterodon decemmaculatus* rappelle avec cependant quelques différences la « cuticule » décrite par Wersäll [7], Engström et Wersäll [2] dans les cellules sensorielles de l'oreille interne.

Dans cette même région, on observe une armature fibrillaire enserrant les cellules et formant des sortes de « cadres cellulaires » (*fig.* 1). Cette armature est constituée par des filaments de 0,01 μ de diamètre environ (provenant également de la région moyenne) qui se disposent en assises concentriques sur tout le pourtour de la cellule et aussi probablement par de fines tonofibrilles qui participent à la formation de desmosomes de structure classique (*fig.* 2). A ce niveau, la cellule sensorielle étranglée entre les deux cellules de soutien voisines a ses parois nettement épaissies (*fig.* 3). Ceci suggère une certaine rigidité et une cohésion de l'organe au même titre que celle observée par Engström et coll. [1] dans l'organe de Corti.

Chaque cellule sensorielle possède un faisceau ciliaire comprenant un cil vibratile et des stéréocils (une trentaine au maximum). Le cil vibratile se trouve toujours à l'extrémité d'une rangée centrale qui comporte cinq stéréocils au maximum; de chaque côté se trouvent trois rangées parallèles de stéréocils dont le nombre décroît; de plus, les cils vibratiles de deux cellules voisines se trouvent aux extrémités opposées de leur rangée centrale. Cette « polarisation morphologique » ainsi que la disposition d'ensemble ont été observées chez *Lota vulgaris* par Flock et Wersäll [3]. Cette situation particulière du cil vibratile se marque sur une coupe parallèle à la surface du neuromaste : l'épaississement fibrillaire étant absent au niveau du cil vibratile, nous pouvons constater que, pour les cellules d'une même rangée, il y a *alternance* de la position de cet épaississement (*fig.* 1, cellules 1, 2, 3, 4).

Les stéréocils sont constitués de fines fibrilles d'aspect analogue à celui de la région supérieure de la cellule; la membrane limitante est en continuité avec la membrane cellulaire et le cil se prolonge dans la cellule par

une racine d'où partent de fins et courts rayons (*fig.* 4). La longueur de cette racine est difficile à déterminer, 0,25 μ est le maximum observé jusqu'à maintenant. Il semble qu'elle soit formée par le rapprochement de fibrilles, ce qui déterminerait dans la zone filamenteuse apicale de fines striations cytoplasmiques plus claires. Cette racine se prolonge sur une très petite distance dans le cil (0,1 μ) constituant une sorte de fibrille axiale.

Le cil vibratile est beaucoup plus long que les stéréocils. Sa structure est classique : une paire de fibrilles centrales entourées de neuf doublets. Une formation plus dense entourant les fibres centrales pourrait correspondre à la gaine décrite par Gibbons et Grimstone [4], mais, de plus, la matrice présente des différenciations secondaires : de fines liaisons entre les fibres centrales et périphériques, entre celles-ci et la membrane ciliaire; des bras prolongeant les fibres externes. Nous avons observé en coupe transversale, entre les fibres périphériques et la membrane, deux formations supplémentaires qui semblaient bien être des fibres simples. Ces deux fibres étaient situées côte à côte et en alternance avec les fibres périphériques. Nous n'avons pu déterminer encore à quelle hauteur du cil ces éléments se trouvaient (*fig.* 7). Le cil vibratile pénètre dans la cellule par l'intermédiaire d'un corpuscule basal de 0,25 μ de long environ et 0,2 μ de diamètre. Jusqu'à présent, nous n'avons observé à aucun moment de racines infraciliaires. Le corpuscule basal est constitué de neuf triplets de tubules disposés obliquement les uns par rapport aux autres, ce qui lui donne un aspect hélicoïdal en coupe transversale (*fig.* 4). Des tubules partent de fins rayons disposés également en hélice. Deux éléments des triplets se continuent dans le cil et forment les fibrilles externes. Un examen d'une série de coupes transversales à différents niveaux nous a montré que la paire centrale de fibrilles ciliaires ne se forme pas immédiatement à la naissance du cil; il existe une zone d'une hauteur de 0,15 μ environ dépourvue de ces fibres (*fig.* 3). Dans cette région, la membrane ciliaire est dense aux électrons, les fibrilles périphériques sont jointives (probablement par des bras) et dans des coupes immédiatement à la base du cil envoient de fins rayons obliques vers la membrane ciliaire où ils forment des épaississements alors que la matrice est claire avec tout au plus une légère condensation centrale (*fig.* 5, 6).

Cet aspect est-il une structure réelle ou un artéfact ? On n'observe aucun aspect de gonflement, mais on peut cependant supposer qu'à l'état vivant cette zone est peut-être moins longue et que les techniques ont pour effet de la distendre quelque peu. Nous n'avons pas observé de corpuscule axial à la base des fibrilles centrales dont nous n'avons pu encore expliquer la formation.

Il reste à voir si cette structure particulière de la base du cil vibratile est générale dans toutes les cellules sensorielles du neuromaste et à tenter, dans ce cas, d'en donner une explication physiologique.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) H. Engström, H. W. Ades et J. E. Hawkins, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 34, 1962, p. 1356-1363.

(2) H. Engström et J. Wersäll, *Exp. Cell Res.*, suppl. 5, 1958, p. 460-492.

(3) A. Flock et J. Wersäll, *J. Cell Biol.*, 15, 1962, p. 19-27.

(4) I. R. Gibbons et A. V. Grimstone, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 697-718.

(5) B. Pomès, *Vie et Milieu*, 12, 1961, p. 305-311.

(6) O. Trujillo-Cernoz, *An. Fac. Med. Montevideo*, 44, 1959, p. 469-475.

(7) J. Wersäll, *Acta-Oto-Laryngol.*, suppl. 126, 1956.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie,*
C. N. R. S., Paris, 105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e
et *Laboratoire de Biologie animale V,*
P. C. B., 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

EMBRYOLOGIE. — *Les canaux de Wolff de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de MM. **Albert Raynaud** et **Claude Pieau** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez les Reptiles, les canaux de Wolff fonctionnent jusqu'à la fin de la vie embryonnaire comme conduits excréteurs des mésonéphros et persistent, dans les deux sexes, un certain temps après la naissance.

Les observations initiales de Leydig [([2]), ([3])] chez *Lacerta* et *Anguis*, suivies de celles de Braun ([4]) chez divers Lézards et Serpents, de celles de Schoof ([5]) et d'autres auteurs montrèrent qu'il existe chez divers Reptiles femelles jeunes et adultes, des vestiges du mésonéphros et des parties importantes des canaux de Wolff.

En ce qui concerne l'Orvet (*Anguis fragilis* L.) Leydig ([3]) a décrit chez la femelle adulte, des vestiges du tractus mésonéphritique se composant d'un petit nodule (parfois kystique) situé à hauteur de la surrénale, comportant des restes de tubules et de corpuscules de Malpighi : ils représentent l'époophore et un résidu mésonéphritique; cet ensemble se continue par le canal de Wolff qui descend en direction caudale; l'auteur suppose qu'il rejoint l'uretère et le cloaque. Braun ([4]) n'a pu suivre ce canal que jusqu'au tiers antérieur du rein et il pense qu'il n'atteint pas le cloaque.

Ces observations nous ont incités à reprendre l'étude de l'évolution du canal de Wolff chez les embryons d'Orvet des deux sexes, en particulier pendant la phase de la différenciation sexuelle puis après la naissance et aussi à étudier la réaction à la testostérone, de ces canaux, chez l'embryon. Nos observations ont été effectuées sur le matériel qui a été utilisé récemment ([6]) pour l'étude du développement des canaux de Müller.

Rappelons que la différenciation des testicules débute chez l'embryon d'Orvet aux stades de 75 à 85 mg; à partir du stade de 80 mg on observe des différences dans le diamètre des canaux de Müller des embryons mâles et des embryons femelles; et c'est entre les stades de 120 à 160 mg que les canaux de Müller des embryons mâles régresseront totalement ou en grande partie.

Pendant cette même phase du développement, le canal de Wolff ne présente pas de différence notable chez les embryons des deux sexes : entre les stades de 120 à 170 mg, son diamètre reste compris entre 50 et 60 μ chez les embryons mâles et les embryons femelles (à un niveau correspondant à la mi-hauteur des gonades); il est formé de cellules assez serrées, possédant un noyau ovoïde, allongé, disposé radiairement; elles diffèrent des cellules à petit noyau sphérique, des canalicules du mésonéphros. La hauteur de l'épithélium du canal présente des variations dues probablement à une distension par le liquide contenu dans le conduit; mais dans l'ensemble, elle est comprise entre 12 et 15 μ chez les embryons

des deux sexes; dans quelques cas, le canal de Wolff paraît un peu plus développé chez les embryons mâles mais ces différences sont faibles (chez deux femelles, il était exceptionnellement développé, l'épithélium atteignant une hauteur de 15 à 17 μ).

Chez les fœtus plus âgés, le canal de Wolff vient faire saillie le long du bord latéro-dorsal du mésonéphros où il forme un conduit bien individualisé, entouré de quatre à cinq assises de cellules mésenchymateuses; en même temps le canal devient plus étroit dans les deux sexes : son diamètre n'est plus que de 40 μ et la hauteur de l'épithélium, de 10 à 15 μ (embryons pesant 250 mg).

Cet amincissement du canal se poursuit chez les fœtus mâles et chez les fœtus femelles : à terme, son diamètre n'est plus, dans la partie moyenne du canal, que de 27 à 35 μ et la hauteur de son épithélium seulement de 10 μ.

Après la naissance, des portions importantes des canaux de Wolff se retrouvent chez les Orvets femelles : il en existe toujours, de chaque côté, un segment cranial descendant le long des surrénales et un long segment caudal, sur le bord ventral des métanéphros; ce segment se réunit à l'uretère correspondant et le conduit commun ainsi formé débouche sur une papille, dans la partie dorsale de l'urodæum; le tractus génital d'une femelle de 3 g a été coupé en série totale; l'examen histologique montre que les deux canaux de Wolff deviennent discontinus dans la région moyenne de leur trajet, au-dessous des surrénales. Des mensurations, effectuées chez des femelles pesant de 1 à 5 g indiquent que, à hauteur des gonades, le diamètre des canaux reste compris entre 35 et 40 μ et que la hauteur de leur épithélium atteint 5 à 12 μ; à hauteur des métanéphros, les canaux sont un peu plus larges (40 à 60 μ de diamètre) et leur épithélium plus élevé (15 à 20 μ); chez les jeunes mâles, à partir d'un poids de 3 g, les canaux de Wolff s'hypertrophient sous l'action de l'hormone testiculaire : leur diamètre atteint 75 μ chez les animaux de 3 g et 100 μ chez ceux de 4 g.

La réaction à une hormone androgène (propionate de testostérone) des conduits génitaux des embryons d'Orvets a été étudiée chez des embryons se développant dans des œufs cultivés *in vitro* dans des récipients individuels : une quantité de 160 à 336 μg de propionate de testostérone (Stérandryl 25, Roussel) a été injectée sous la membrane chorio-allantoïdienne de ces œufs, à un stade précédant légèrement la différenciation des glandes génitales ou à cette période (6) : sous l'action de cette hormone, les canaux de Müller et de Wolff des embryons se sont fortement hypertrophiés; cette stimulation est la plus marquée chez les fœtus les plus développés (pesant 140 mg au moment du sacrifice) mais elle est déjà décelable chez les embryons pesant 60 mg au sacrifice (leurs témoins pesaient une centaine de milligrammes). L'hypertrophie des canaux de Wolff est la plus forte dans la partie postérieure des canaux : l'examen

histologique montre, par exemple, que chez un embryon femelle provenant d'un œuf ayant reçu 336 μg de propionate de testostérone et pesant 142 mg au moment du sacrifice, le diamètre du canal de Wolff atteint 75 μ dans la partie supérieure du canal (à hauteur des ovaires) et son épithélium 22 μ de hauteur [une coupe du canal, à ce niveau, est reproduite sur la figure 6 de la planche photographique de la Note précédente ([6])]; dans leur partie postérieure, (au niveau des métanéphros) les canaux de Wolff ont un diamètre de 95 μ; leur épithélium est formé de hautes (25 à 30 μ) cellules



Photographies, au même grossissement (G × 320) de coupes histologiques transversales de la portion postérieure des conduits génitaux de deux embryons femelles d'Orvet. 1, embryon femelle normal pesant 154 mg; 2, embryon femelle traité par le propionate de testostérone (336 μg injectés dans l'œuf au stade de la différenciation des ovaires), sacrifié 9 jours plus tard et pesant 142 mg (c. M., canal de Müller; c. W., canal de Wolff).

cylindriques avec un noyau ovoïde situé en position basale (*fig.* 2); leur aspect est très différent de celui des canaux de Wolff d'une femelle normale de même poids (*fig.* 1) : ici, le canal de Wolff ne mesure que 45 à 50 μ de diamètre et son épithélium n'atteint que 10 μ de hauteur. L'uretère, qui dérive du canal de Wolff, réagit aussi à la testostérone par un accroissement de son diamètre et de la hauteur de son épithélium; la partie basale des tubes rectilignes qui s'ouvrent dans l'uretère est également hypertrophiée.

Ces résultats montrent que tout en étant les conduits excréteurs des mésonéphros, les canaux de Wolff de l'embryon des Reptiles sont déjà

sensibles à l'action stimulante d'une hormone androgène à un stade précoce de la vie embryonnaire (7).

L'étude histologique du développement normal des canaux de Wolff de l'Orvet ne montre aucun indice net de stimulation de ces conduits chez l'embryon mâle, par rapport à ceux des embryons femelles, pendant la période du développement au cours de laquelle régressent les canaux de Müller (stades de 80 à 160 mg); ce résultat peut s'interpréter en admettant que les conduits mésonéphritiques ne seraient sensibles qu'à des doses relativement élevées d'hormone mâle (rappelons que la dose totale injectée dans un œuf, dans notre expérience s'étageait entre 160 et 336 μg) ou encore que le testicule fœtal de l'embryon d'Orvet ne sécrète qu'une quantité relativement faible d'hormone mâle; de nouvelles expériences vont être entreprises, avec des doses plus faibles de testostérone, pour étudier ces diverses possibilités.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre du C.N.R.S.

(2) F. Leydig, *Anatomisch-histologische Untersuchung über Fische und Reptilien*, Berlin, 1853.

(3) F. Leydig, *Die in Deutschland lebenden Arten der Saurier*, Tübingen, 1872.

(4) M. Braun, *Arb. Zool. Zootom.*, Inst. Würzburg, 4, 1877, p. 113-229.

(5) F. Schoof, *Arch. Naturgesch.*, 54e année, 1, 1888, p. 62-80.

(6) A. Raynaud et J. Raynaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144.

(7) Il n'existait pas jusqu'à présent, à notre connaissance, d'observations mettant en évidence la sensibilité à la testostérone, des canaux de Wolff des Reptiles, au cours de la phase embryonnaire de leur développement. Dans les expériences de P. L. Risley (*J. Morph.*, 67, 1940, p. 439-453) sur les embryons de *Chrysemys marginata* et dans celles de R. T. Hartley (*J. Morph.*, 76, 1945, p. 115-137) sur les embryons de *Thamnophis sirtalis* aucun effet du propionate de testostérone (injecté dans l'œuf, dans la cavité amniotique ou encore dans la cavité péritonéale de la mère), sur les canaux de Wolff embryonnaires, ne fut observé.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Action de la vincaleucoblastine sur l'œuf en segmentation et analyse du mécanisme mitotique.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

La vincaleucoblastine est une substance qui dépolarise le fuseau, comme la colchicine. Son action de rupture chromosomique est secondaire. L'analyse de son action sur l'appareil achromatique révèle et confirme plusieurs éléments du mécanisme de la mitose.

Comme la colchicine, à laquelle elle s'apparente étroitement, la vincaleucoblastine est un antimitotique dépolarisant sans action directe sur les chromosomes ([1]) : elle rend les centres cellulaires incapables de former les « fibres » du fuseau et des asters, mais n'intervient pas directement dans la duplication du centriole.

Agissant en solution sur des œufs en segmentation de *Triturus helveticus* Raz. et *Pleurodeles waltlii* Michah, cette substance produit des anomalies mitotiques d'autant plus accentuées que la concentration est plus forte et le temps d'action plus long. L'échelonnement croissant de ces anomalies est celui qui a été précédemment défini ([2]) :

I. Anomalies mineures (solution à 1/20 000, 2 h).

II. Formes monocentriques et pluricentriques (1/10 000, 6 h).

III. Formes acentriques simples sans dispersion des chromosomes ou des caryomères, ni dégénérescence (1/5 000, 4 h).

IV. Formes acentriques avec dispersion ou dégénérescence (1/2 000, 5 h).

1° *La transformation télophasique des chromosomes, dans la mitose bloquée* en amas monocentrique (type II) ou acentrique (types III, IV) commence toujours par la périphérie de cet amas. Dans le premier cas, par exemple, cette transformation commence par l'extrémité des bras des chromosomes (*fig.* D). Or dans la mitose normale (*fig.* B), elle commence au contraire du côté du centromère, qui s'est rapproché au maximum du centriole. *La cause déterminante de cette transformation télophasique n'est donc pas la proximité du centriole, mais l'état d'hydratation locale du cytoplasme où baignent les chromosomes.*

En faisant intervenir des différences locales d'hydratation du cytoplasme, nous supposons donc l'existence de courants liquides et de déplacements de molécules solubles dans la mitose normale ([3]), qui sont indiqués par des flèches en tirets dans nos figures A et B.

2° *L'évolution dégénérative de la mitose bloquée* se présente sous deux formes : au minimum ruptures plus ou moins nombreuses de chromosomes isolés, au maximum granulisation massive d'une partie de la chromatine, les deux phénomènes ne différant que par leur intensité.

La transformation granuleuse de la chromatine commence toujours par le centre de l'amas, à l'inverse de la transformation télophasique.

Or la synthèse du DNA, qui débute normalement aux extrémités des bras des chromosomes [Taylor (4)], est de plus en plus perturbée dans la stathmocinèse, à mesure qu'on se rapproche du centre de l'amas : en effet, la séparation des chromatides est incomplète dans cette région centrale, et la transformation télophasique y est également en retard.

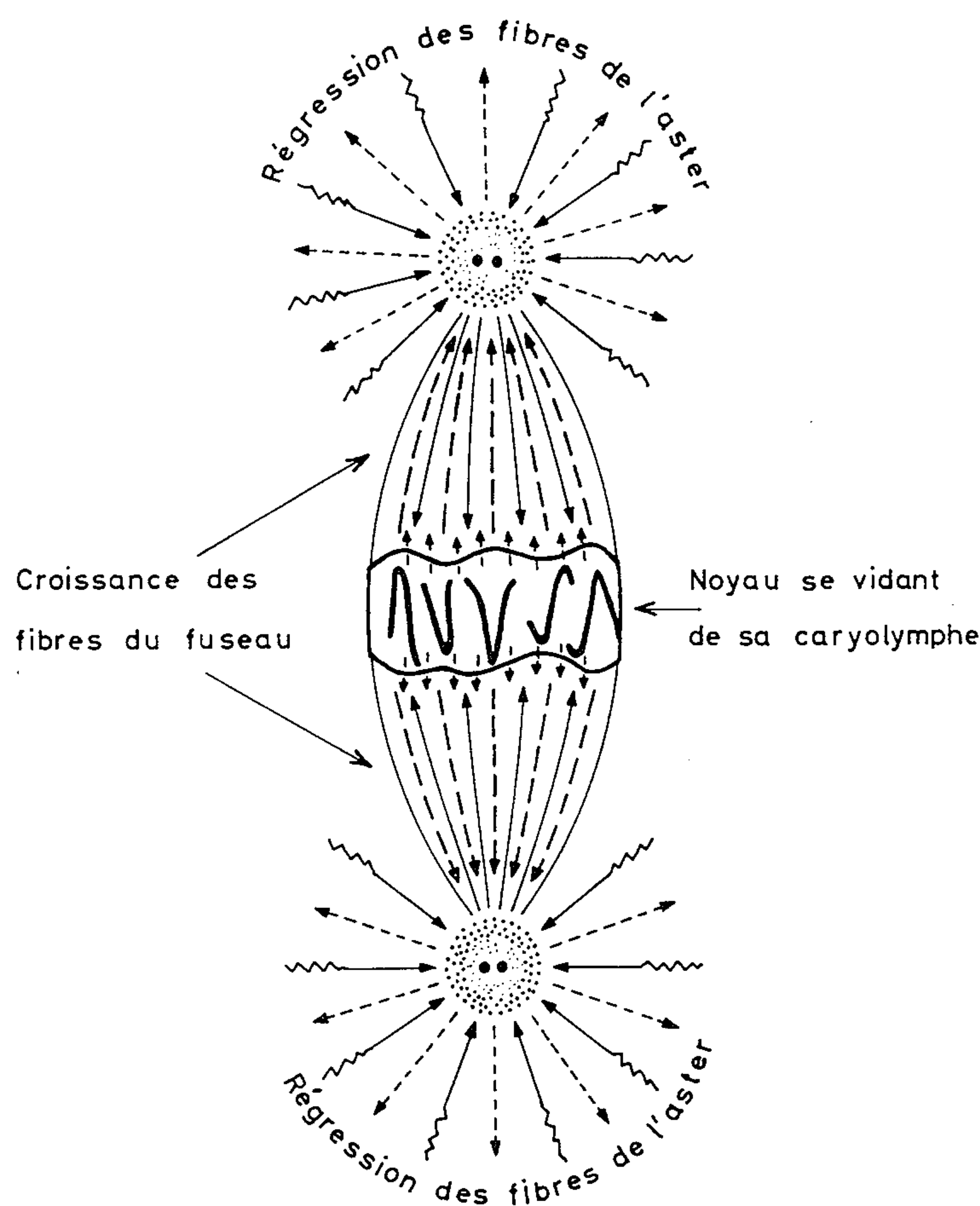


Fig. A.

Les ruptures isolées de chromosomes sont objectivées ici par la présence d'*anneaux*, qui peuvent parfois rester loin du noyau et, dans ce cas, ne subissent pas la transformation télophasique, surtout s'ils sont restés au milieu du cytoplasme vitellin. Ce dernier fait confirme le rôle joué par l'état du cytoplasme dans cette transformation.

Une substance peut donc produire des ruptures chromosomiques secondaires, sans cesser d'avoir une action purement dépolarisante et sans qu'on doive la classer pour cela parmi les agents *de rupture chromosomique* (type agents alkylants). *Il est évident qu'une anomalie chromosomique peut toujours être la conséquence secondaire d'un blocage de la mitose.*

3° Les mitoses n'ayant subi qu'une action faible de la vincaleucoblastine montrent des *anomalies mineures* (type I), qui intéressent soit la forme du fuseau, soit les rapports de ce dernier avec les asters, soit les centrioles eux-mêmes.

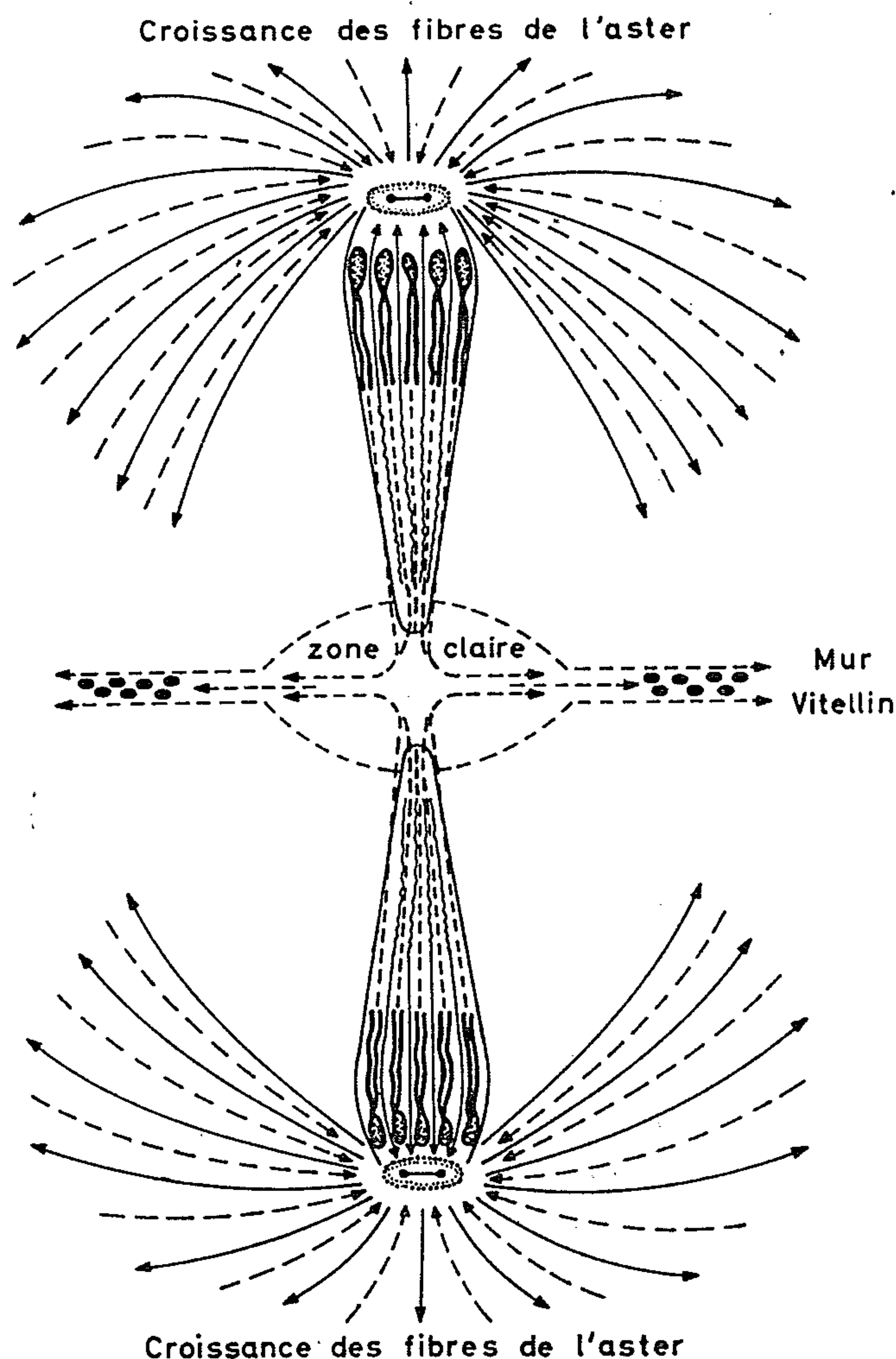


Fig. B.

Le fuseau est plus raccourci que rétréci (*fig.* C), phénomène caractéristique de l'action d'un antimitotique du type de la colchicine [*voir* (²), *fig.* 8 à 10]. En effet, *la dissociation des fibres commence là où le centriole vient de les former*, c'est-à-dire au voisinage des centrosphères. Leur partie polaire est donc détruite bien avant leur partie équatoriale, d'origine nucléaire. *Il en résulte une faiblesse de l'attachement des asters au fuseau*, et les forces qui tendent à les en séparer peuvent alors s'exercer librement (*fig.* C). Ces faits ont été déjà observés avec les dérivés de la colchicine [*voir* (²), *fig.* 13] et les amphétamines (³). *Les deux centres cellulaires, entourés de leurs asters s'éloignent fortement du corps du fuseau, et plus tard du noyau.*

On peut expliquer ce mouvement :

a. soit par une répulsion mutuelle des centrioles de nature physique;

b. soit plutôt par les courants liquides de la mitose normale.

Dans la conception évoquée par nos figures les assemblages moléculaires qui forment les fibres (traits pleins), les dissociations moléculaires (traits brisés) et les courants de liquides ou de petites molécules (traits discontinus) font intervenir les mêmes mécanismes dans les phénomènes de la mitose normale (A et B) et dans ses anomalies mineures (C).

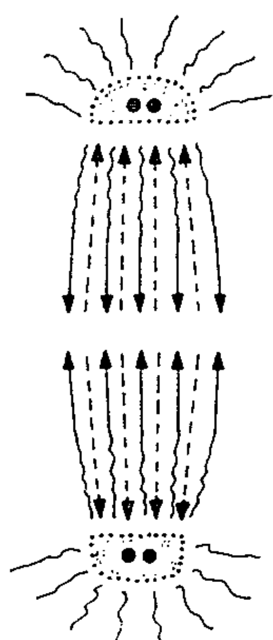


Fig. C.

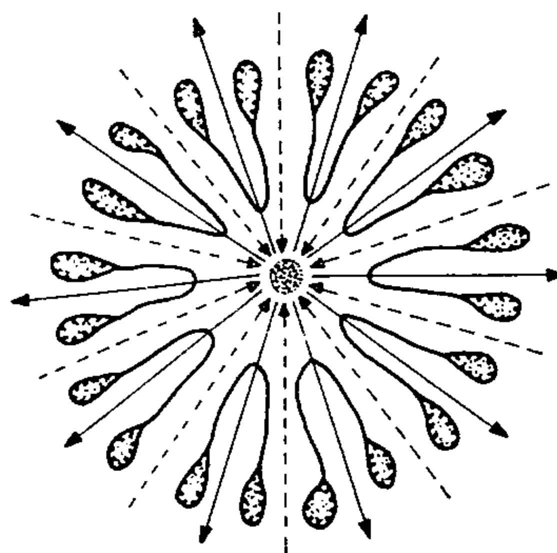


Fig. D.

Ils expliquent parfaitement la répulsion des centrosphères loin du fuseau avant la métaphase (comparer *fig.* A et C). Évidemment ce phénomène est irréversible, car l'inversion des courants à l'anaphase ne peut suffire à rétablir la continuité entre les pôles et le fuseau. Dans tous les cas la direction de ces courants indique l'endroit où doit commencer la vésiculisation télophasique; c'est là aussi que commence la synthèse du DNA (comparer *fig.* B et D).

Nos observations sur le phényluréthane ([6]) ont suffisamment démontré que la multiplication des centrioles, normalement inhibée par la fibrillogenèse, s'accélère et s'exagère quand cette fibrillogenèse est incomplètement inhibée : les expériences sur la vincaleucoblastine confirment nos précédentes conclusions. Il devient de plus en plus évident *qu'il y a antagonisme entre la formation de fibrilles (aster ou fuseau) et la duplication des centrioles.*

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) W. Siebs, *Z. Zellforsch.*. 61, 1963, p. 231.
([2]) P. Sentein, *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 445.
([3]) P. Sentein, *Arch. Anat. Histol. Embryol.* (Strasbourg), 34, 1951, p. 377.
([4]) H. H. Taylor, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 350.
([5]) P. Sentein, *Acta Anatomica*, 49, 1962, p. 297.
([6]) P. Sentein, *Chromosoma*, 13, 1962, p. 67.

(Laboratoire de Biologie de la Faculté de Médecine de Montpellier.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique de l'épilepsie acoustique de* Mus musculus domesticus (*Swiss/Rb*). Note (*) de Mme **Alice Lehmann** et M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Alfred Fessard.

La transmission héréditaire de l'épilepsie acoustique de la Souris a été étudiée par des croisements réciproques entre des animaux sensibles et des animaux résistants de la lignée « Swiss/Rb ». Ce caractère de comportement est déterminé principalement dans cette lignée par un seul couple d'allèles « ss » et « ss+ ». Les animaux homozygotes pour le gène récessif « ss » réagissent aux stimuli sonores par une crise convulsive.

Certains individus de la lignée Swiss/Rb de *Mus musculus domesticus* manifestent une crise convulsive quand on les soumet à des sons de fréquence variable et d'intensité élevée de l'ordre de 100 dB. L'un de nous a constaté, au cours d'une étude approfondie de l'épilepsie acoustique, que l'élevage en consanguinité permet d'augmenter la sensibilité des animaux par la sélection [Lehmann ([1])]. Ces croisements, poursuivis depuis 10 ans, ont permis de stabiliser deux sous-lignées qui se distinguent par leur réponse au signal sonore. Les animaux de la première lignée résistent aux stimulations acoustiques, ceux de l'autre lignée y répondent par des crises « cloniques-toniques ».

Les auteurs, qui ont étudié le déterminisme génétique de l'épilepsie acoustique, ont proposé pour ce caractère héréditaire des modes de transmission différents. Maier et Glaser ([2]) trouvent chez le Rat un seul gène dominant qui est responsable de l'état de sensibilité à la stimulation sonore alors que Griffiths ([3]) et Finger ([4]) pensent à un système multifactoriel. Plus tard Maier ([5]) admet également l'existence d'un système multifactoriel. Chez la Souris, Witt et Hall ([6]) décèlent un seul gène dominant, alors que Fuller, Easler et Smith ([7]) ainsi que H. Frings et M. Frings ([8]) trouvent un système multifactoriel, qui est responsable de l'état de sensibilité. Ginsburg et Miller ([9]) montrent qu'il existe chez la Souris domestique différents systèmes génétiques, tous constitués d'au moins deux couples d'allèles, qui déterminent plusieurs types de prédispositions héréditaires à la sensibilité aux stimulus sonores.

Les premiers résultats de l'analyse du déterminisme génétique de la crise d'épilepsie acoustique de la lignée Swiss/Rb de la Souris sont rapportés ici.

Nous avons utilisé, pour les croisements, d'une part une sous-lignée sensible et, d'autre part, une sous-lignée résistante. Les deux sous-lignées sont constituées d'animaux sensibles ou résistants provenant de la même lignée, sélectionnée par H. et M. Frings, en partant d'une souche « Swiss » provenant d'un éleveur.

98,68 % des animaux de la sous-lignée sensible utilisée pour nos expériences répondent au stimulus sonore par une crise clonique-tonique,

alors que les animaux de la sous-lignée résistante n'ont aucune réaction dans les mêmes conditions.

Les deux sous-lignées ont été élevées en stricte séparation depuis dix ans et il est probable que l'évolution indépendante de leurs génotypes a abouti à des différences génétiques notables.

Fréquences des phénotypes observés en F_1, F_2 *et dans les croisements en retour entre les sous-lignées sensibles et résistantes.*

Croisement.	Nombre de couples.	Génération.	Sensibles n.	Sensibles %.	Résistants n.	Résistants %.	Σ.	χ^2.	P.
♂ ss /ss × ♀ ss⁺/ss⁺	5	F_1	0	0	41	100	41	–	–
♂ ss⁺/ss × ♀ ss⁺/ss	9	F_2	104	28,4	262	71,6	366	2,276	> 0,100
♂ ss⁺/ss⁺ × ♀ ss⁺/ss	5	BC	0	0	115	100	115	0	–
♂ ss /ss × ♀ ss⁺/ss	2	BC	20	48,8	21	51,2	41	0,024	> 0,900
♂ ss⁺/ss × ♀ ss⁺/ss⁺	1	BC	0	0	13	100	13	0	–
♂ ss⁺/ss × ♀ ss /ss	2	BC	18	60,0	12	40,0	30	1,200	> 0,250
♂ ss⁺/ss⁺ × ♀ ss /ss	5	F_1	0	0	91	100	91	0	–
♂ ss⁺/ss × ♀ ss⁺/ss	16	F_2	117	19,8	475	80,2	592	8,654	> 0,005
♂ ss⁺/ss⁺ × ♀ ss⁺/ss	5	BC	0	0	75	100	75	0	–
♂ ss⁺/ss × ♀ ss /ss	3	BC	23	37,7	38	62,3	61	3,688	> 0,050

Résultats. — Les fréquences des phénotypes obtenus dans les différents croisements sont consignées dans le tableau.

Tous les animaux hybrides de la F_1 des deux croisements réciproques sont, sans exception, résistants.

En F_2 on obtient une ségrégation mendélienne pour les deux types parentaux. Dans le cas du croisement d'un mâle sensible « ss/ss » avec une femelle résistante « ss^+/ss^+ », le test du χ^2 montre que les fréquences observées sont compatibles avec l'hypothèse de la détermination du caractère par un seul couple d'allèles, le phénotype sensible étant déterminé par l'état homozygote du gène récessif que nous désignerons par « ss ». Dans le cas de la F_2 du croisement d'un mâle « ss^+/ss^+ » avec une femelle « ss/ss », le test du χ^2 révèle, par contre, un écart significatif par rapport à la proportion mendélienne 1 à 3, qui devrait être réalisée par un seul couple d'allèles. Ce sont deux familles seulement sur 16 qui montrent un écart considérable par rapport aux proportions mendéliennes et qui sont à l'origine du χ^2 élevé calculé sur les fréquences globales. Le χ^2, pour l'homogénéité des fréquences d'animaux sensibles des 16 familles est de 27,798 et la valeur de $P < 0{,}025$. Quand on retire les résultats des deux familles aberrantes, on obtient un χ^2 de 14,694 et $P > 0{,}250$, soit une bonne homogénéité des résultats individuels des 14 familles restantes.

Les six croisements en retour ont abouti à des fréquences de phénotypes compatibles avec l'hypothèse du déterminisme de ce caractère par un seul couple d'allèles. Les trois croisements d'un parent « ss^+/ss^+ » avec un descendant hybride « ss/ss^+ » donnent une descendance exclusivement constituée d'animaux résistants. Les trois autres croisements en retour

donnent une descendance mixte, dans laquelle la fréquence des deux phénotypes ne s'écarte pas significativement du rapport théorique 1 : 1.

Quand on analyse les résultats de chaque famille individuellement, on constate que toutes les familles, sans aucune exception, ont produit qualitativement les phénotypes qu'on doit trouver selon l'hypothèse du déterminisme des états « sensible » et « résistant » par un seul couple d'allèles, ce qui constitue un argument en faveur de l'hypothèse proposée.

Discussion. — Dans les deux croisements réciproques d'une souris sensible et d'une souris résistante à l'épilepsie acoustique on obtient en F_1 uniquement des souris résistantes et en F_2 une ségrégation d'un quart de souris sensibles et de trois quarts de souris résistantes.

Dans les croisements en retour d'un animal « ss^+/ss » avec un animal « ss/ss », le rapport des souris sensibles et des souris résistantes est 1 : 1, et dans les croisements en retour d'un animal « ss^+/ss » avec un animal « ss^+/ss^+ » on n'obtient que des descendants résistants.

Ces résultats indiquent que la crise convulsive est essentiellement déterminée par un gène récessif, qui sera désigné par « sensible » (« ss »). Les rapports de ce gène récessif avec le gène dominant « As » de Witt et Hall ([6]) sont inconnus et demandent à être précisés.

Les écarts notables qu'on trouve dans certaines familles, par rapport aux fréquences qui devraient être réalisées par un seul couple d'allèles, prouvent que d'autres facteurs interviennent dans le déterminisme de la crise audiogène. Il ne s'agit pas systématiquement d'une réduction de la pénétrance de « ss », puisqu'on ne trouve que dans certaines familles une fréquence significativement trop basse d'animaux sensibles, alors que d'autres manifestent une fréquence trop élevée. Ce fait indique la présence de modificateurs. Il est très probable qu'un animal du génotype « ss/ss » puisse, dans certaines conditions physiologiques, résister aux stimulus sonores. Sur 8 223 animaux éprouvés de la souche sensible, 109 (1,32 %) n'ont pas produit une crise convulsive. Le croisement de deux animaux résistants, qui devaient être génotypiquement sensibles, puisqu'ils étaient issus d'un croisement de deux animaux sensibles, a, en effet, donné une descendance uniforme de souris sensibles.

Nos résultats, apparemment contradictoires avec ceux des autres auteurs qui ont étudié la crise audiogène, confirment l'hypothèse de Ginsburg et Miller ([9]), selon laquelle ce caractère de comportement n'a pas le même déterminisme génétique dans différentes espèces ou dans différentes souches d'une même espèce.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) A. LEHMANN, *Agressologie*, 1964 (sous presse).
(2) MAIER et GLASER, *J. Comp. Psychol.*, 30, 1940, p. 413-418.
(3) W. J. GRIFFITHS, *J. Comp. Psychol.*, 34, 1942, p. 263-279.

(¹) F. W. FINGER, *J. Comp. Psychol.*, 35, 1943, p. 227-232.
(²) N. R. F. MAIER, *J. Comp. Psychol.*, 35, 1943, p. 327-335.
(³) G. WITT et C. S. HALL, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 42, 1949, p. 58-63.
(⁴) J. L. FULLER, C. EASLER et M. E. SMITH, *Genetics*, 35, 1950, p. 622-632.
(⁵) H. FRINGS et M. FRINGS, *Behaviour*, 5, 1953, p. 305-319.
(⁶) B. C. GINSBURG et D. S. MILLER, *Coll. Intern. du C. N. R. S.*, 112, Paris, 1963, p. 217-225.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique,*
I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Photobiologie,*
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Injection intra-artérielle de fluorescents biologiques et territoires artériels fonctionnels. Étude expérimentale chez le Lapin et chez le Chien* (1). Note (*) de MM. **Jean Castaing** et **André Gouazé**, présentée par M. Gaston Cordier.

Pour délimiter le territoire fonctionnel d'une artère (médullaire, rénale, splénique, intestinale, etc.), les auteurs injectent dans cette artère, chez l'animal vivant, un fluorescent biologique possédant un tropisme particulier pour l'organe à étudier.

Le composé fluorescent suit le cours normal du sang et donne d'emblée une fluorescence maximale du territoire irrigué, et ce, aussi bien en surface qu'en profondeur.

Le mélange des courants sanguins d'artères voisines, en somme l'interpénétration des territoires artériels, est aussi étudié par cette méthode.

Dans un premier temps nous avons étudié expérimentalement chez l'animal, les effets de l'administration par voie veineuse et voie digestive de composés organiques fluorescents utilisés industriellement. Nous avons obtenu des fluorescences tissulaires de fixation, apparaissant plus ou moins progressivement, persistant intenses, de une à plusieurs heures et disparaissant progressivement (2).

Certains composés nous ont donné une fluorescence tissulaire générale (peau, muqueuses, intestin, muscles), d'autres se sont révélés possédant en plus des tropismes tissulaires très particuliers (splénotropes, neurotropes, etc.).

Ces constatations nous ont poussés à demander dans un deuxième temps, la synthèse orientée de nouveaux composés organiques fluorescents susceptibles de tropismes particuliers et à en étudier leurs affinités tissulaires.

Nous avons ainsi étudié 150 composés (fluorescents biologiques, F. B.) et avons pu les classer suivant leurs tropismes (3).

L'éventail très large des tropismes tissulaires des F. B. couvre pratiquement tous les tissus et organes intéressants.

Marquage du sang veineux et vitalité des tissus. — Ces F. B. ont permis d'abord de réaliser un « marquage » du courant sanguin permettant d'étudier le degré de *vitalité des tissus*, en somme les *chances de survie des tissus*, lorsqu'on les injecte par voie veineuse.

Nous avons étudié ce premier point en privant expérimentalement certains organes ou segments d'organes de leur apport vasculaire. Les résultats sont concluants (4).

Marquage du sang artériel. — Mais l'injection intraveineuse de F. B. ne nous a pas permis d'approcher la connaissance des territoires artériels fonctionnels des organes et des tissus.

Nous avons donc étudié les effets de *l'apport direct d'un F. B. dans les artères*, F. B. possédant un tropisme pour la masse tissulaire à étudier.

Il est remarquable de constater que la fixation du F. B. approprié sur un tissu étudié est immédiate et maximale d'emblée.

La fixation tissulaire d'un F. B., donc la fluorescence tissulaire, est d'emblée maximale lors du premier passage du produit dans ce tissu.

Nous avons ainsi pu obtenir chez le Lapin et le Chien, les territoires fonctionnels des diverses artères de la moelle, les territoires fonctionnels des branches de l'artère rénale, de l'artère splénique, des artères intestinales en particulier.

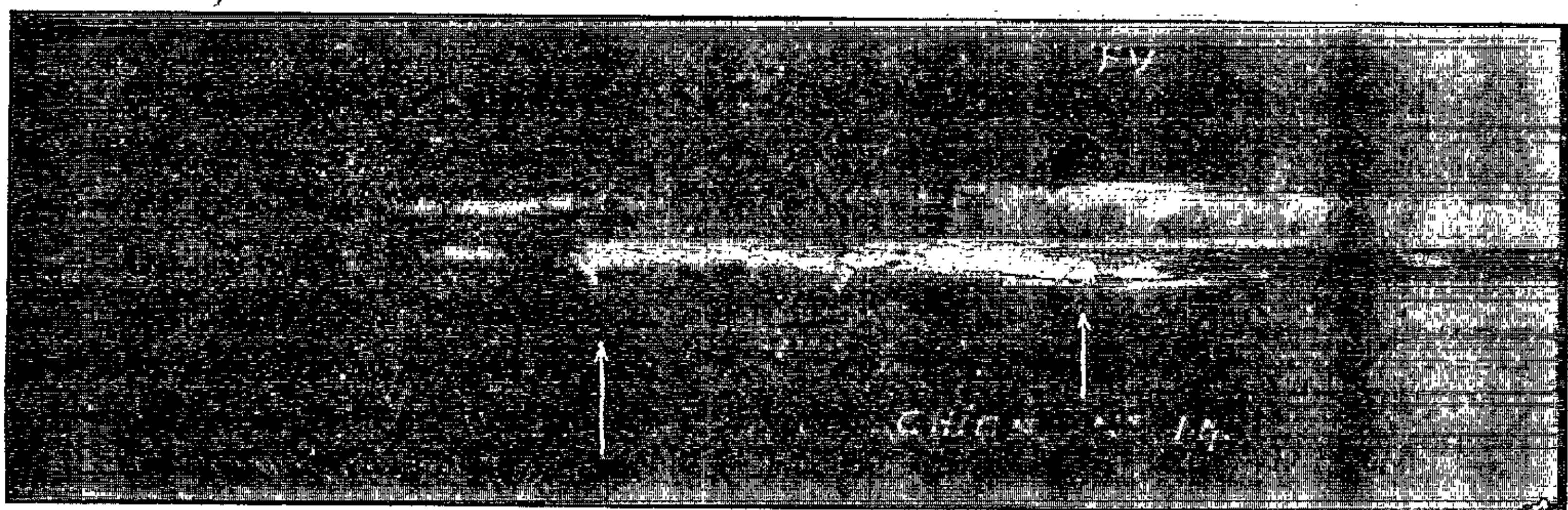


Fig. 1. — Face ventrale.
Chien n° 14 corrrespondant à l'exemple pris dans le texte. Les flèches indiquent les artères médullaires collatérales de l'artère lombaire injectée (photographie en lumière Wood).

Nous avons commencé à étudier d'autres organes, en particulier le cerveau.

Pour que cette méthode soit valable il faut qu'elle soit rigoureusement physiologique. Il faut donc qu'elle soit appliquée bien entendu *in vivo*. Il faut aussi que le F. B. soit incorporé au courant artériel sans hyperpression afin de ne pas forcer par le jeu des anastomoses, les limites du territoire recherché. Le F. B. doit suivre le cours normal du sang et se fixer sur les tissus irrigués normalement par ce sang. Il faut encore que les F. B. utilisés ne soient pas générateurs de spasmes vasculaires par

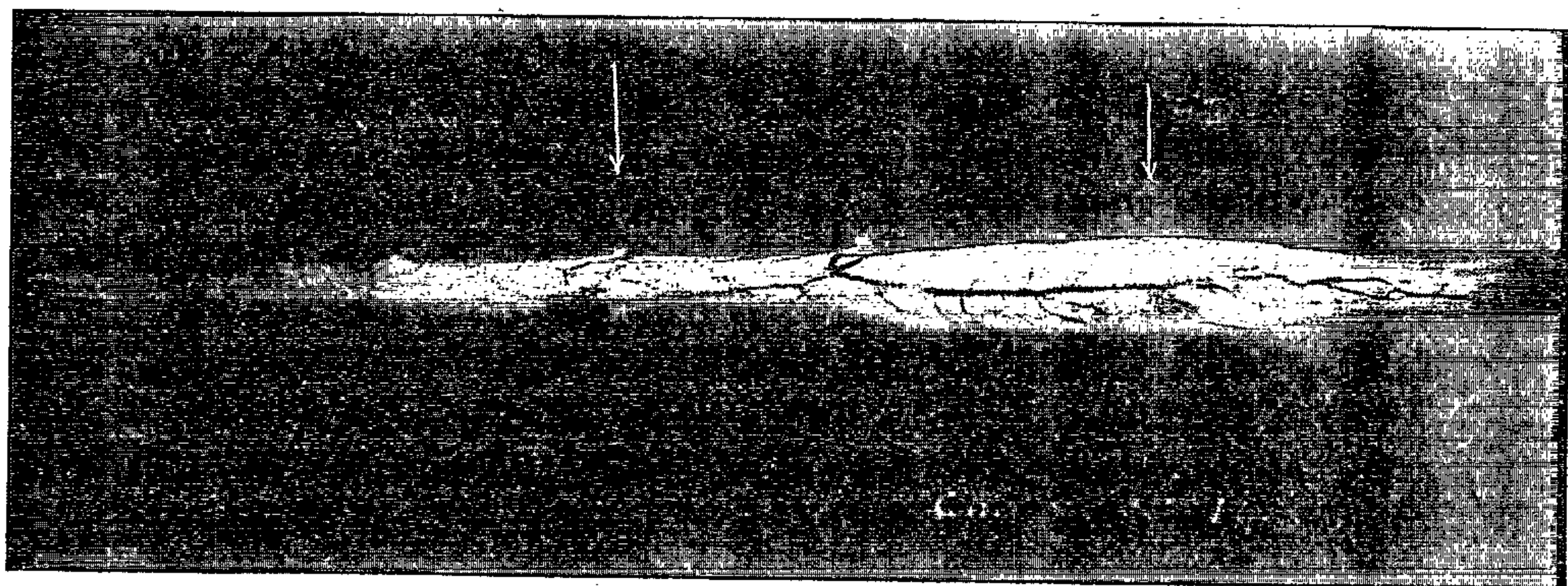


Fig. 2. — Face dorsale.
Même commentaire que dans la figure 1.

irritation des tuniques. Il semble que nous ayons pu réunir toutes ces conditions.

Pour éviter par ailleurs la généralisation secondaire de la fluorescence sur l'ensemble du tissu lorsque le F. B. est passé dans la circulation générale à partir de l'artère étudiée, l'animal doit être sacrifié très vite après l'injection du composé dans l'artère. Il faut en effet que le F. B. n'ait pas le temps d'accomplir une révolution complète le ramenant sur les territoires voisins du territoire étudié.

Le territoire fonctionnel ainsi étudié pourra être photographié après prélèvement de l'organe, des coupes pratiquées permettant d'étudier le

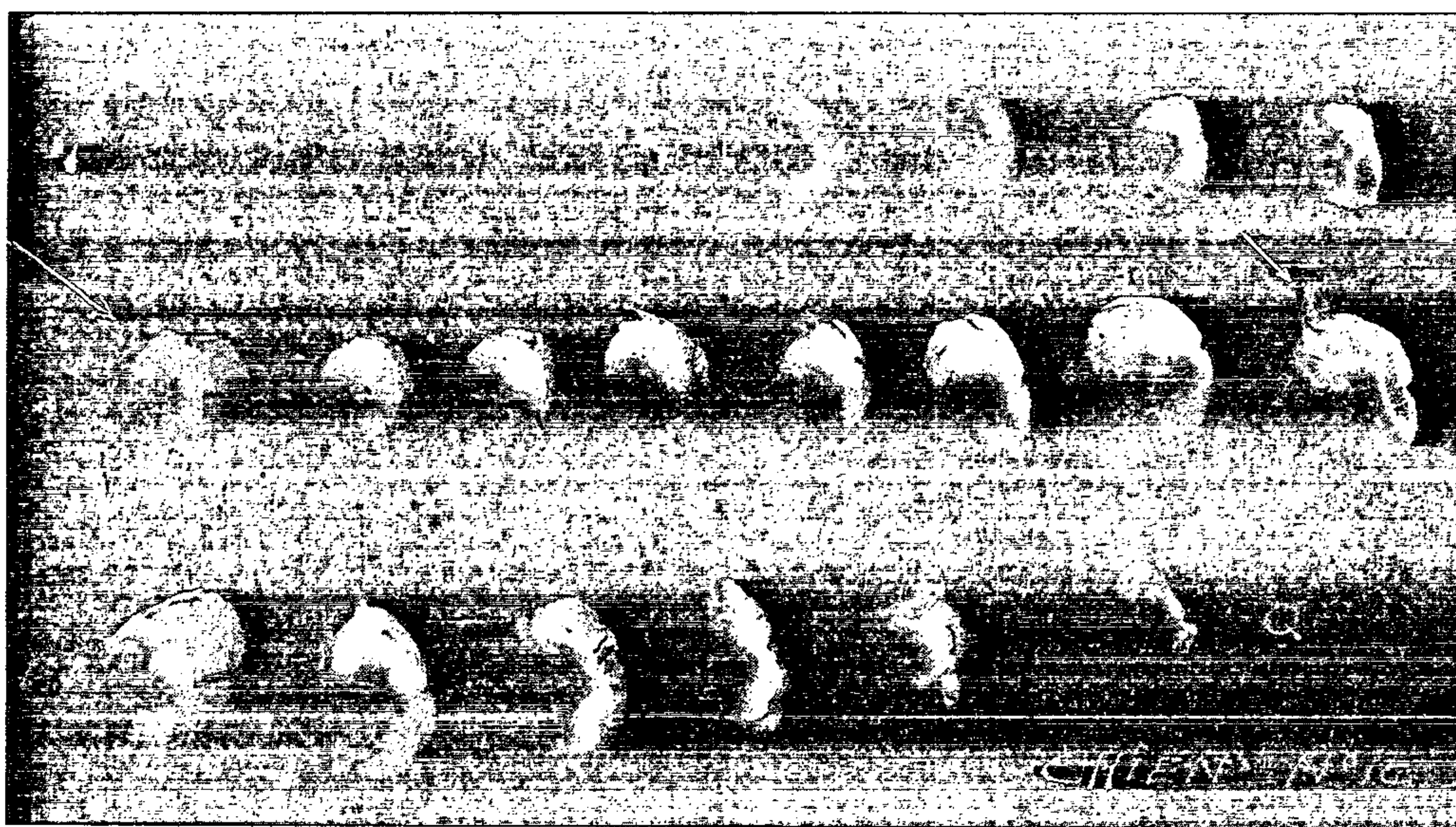


Fig. 3. — Coupes horizontales de la moelle.
F, haut; Q, bas.
Même commentaire que dans la figure 1.

territoire en profondeur. Les pièces pourront aussi être conservées par le froid ou dans le formol, qui n'altèrent pas la fluorescence.

Les F. B. choisis. — Il suffit de se reporter à la classification (2 et 3), pour choisir le F. B. adapté à l'étude des territoires vasculaires de tel ou tel tissu.

Nous ont paru les plus adaptés :

— le F. B. n° 1 pour l'étude des territoires du tractus intestinal des territoires cutanés et des territoires musculaires quels qu'ils soient : sel de sodium de l'acide 4.5-diphényl, imidazolone p, p'-disulfonique;

— le F. B. n° 11 pour l'étude des territoires de l'axe nerveux : 4-mévhyl, 7-diéthylaminocoumarine;

— le F. B. n° 3 pour l'étude des territoires de la rate;

— le F. B. n° 109 pour l'étude des territoires du rein : tous deux dérivés diaminostilbène triaziniques.

Premier exemple : *Territoire fonctionnel médullaire* de la troisième artère lombaire droite chez le Chien (*fig.* 1, 2 et 3).

Chien n° 14, 10 kg.

Aneshtésie : laparatomie, découverte de l'origine de la troisième artère lombaire droite. Injection dans cette artère de 0,5 ml de la solution à 1 % de F. B. n° 11, en 10 s. Au bout de 15 s, injection intraveineuse rapide de 20 ml de pentobarbital. Arrêt cardiaque pratiquement immédiat. Prélèvement et photographie de la moelle.

Les zones fluorescentes correspondent au territoire de l'artère injectée. Cette artère lombaire donne deux artères médullaires (flèches). Les territoires de chacune d'entre elles sont parfaitement analysables, aussi bien en surface qu'en profondeur.

Cette méthode permet donc d'étudier l'interpénétration des territoires, en somme le mélange des courants sanguins provenant d'artères voisines.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Travail du Laboratoire d'Anatomie et du Centre d'Études des Fluorescents biologiques de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours, avec l'aide de la Fondation Nationale pour la Recherche Médicale.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 137.

(3) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4231.

(4) *Mém. Acad. Chir.*, 86, 1960, p. 591 et *P. M.*, 257, 1963, p. 4230.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude thermodynamique de l'adsorption de la proflavine sur l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de

MM. **Jacques Chambron**, **Michel Daune** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Mesure à force ionique constante des changements d'enthalpie et d'entropie accompagnant l'adsorption de la proflavine sur l'acide désoxyribonucléique.

Lors de l'étude d'un complexe, le modèle réactionnel proposé qui fait intervenir à la fois le mécanisme de la liaison et la structure des molécules, doit aussi être en accord avec les données thermodynamiques de la réaction.

Dans le cas de l'adsorption de la proflavine par l'acide désoxyribonucléique (DNA) ([1]), l'étude de la réaction, à force ionique constante, en fonction de la température va nous permettre de calculer et d'interpréter quelques grandeurs thermodynamiques.

Nous avons adopté comme conditions standard :

— un tampon acétate à la concentration de 3.10^{-3} M et à pH 5 en présence d'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) 10^{-3} M;

— une force ionique de 0,1 ajustée au moyen d'une solution de ClNa.

Le DNA extrait du thymus de veau par une méthode au détergent ([2]) a une masse moléculaire M_w mesurée par diffusion de la lumière de 5.10^6. Le coefficient d'extinction spécifique à 260 mμ, ε_p, est égal à 6 570. La teneur en aminoacides résiduels est de 0,1 % en poids. La solution de DNA contenue dans un sac de cellophane (nojax 16) est mise à l'équilibre pendant 72 h à la température de l'expérience (constante à 0,1°C près) avec une solution de proflavine. On détermine par densitométrie à 445 mμ la concentration A_0 du colorant libre à l'extérieur du sac et à 458 mμ la concentration totale A_T à l'intérieur du sac après désorption par l'éthanol du colorant lié.

Les isothermes d'adsorption sont obtenus en portant en fonction de log A_0, le nombre r de molécules de colorant lié par atome-gramme de phosphore, soit

$$r = \frac{A_T - A_0}{P},$$

P étant la concentration en DNA exprimée également en atome-gramme de phosphore. Le réseau d'isothermes est représenté sur la figure 1 pour les températures 0, 20, 35, 50 et 70°C.

L'allure des isothermes correspond à une adsorption réversible sur des sites hétérogènes de constantes d'association voisines. En effet, au lieu d'un palier net correspondant à une valeur bien déterminée du nombre n de sites disponibles, on observe sur chaque isotherme une inflexion peu prononcée. Pour pouvoir interpréter les résultats nous remplacerons ces

séries de sites n_1, n_2, ... par n sites homogènes ($n = n_1 + n_2 + \ldots$) ayant chacun une même constante d'association intrinsèque K. Il faudra tenir compte, par ailleurs, d'une énergie d'interaction w répulsive ou attractive entre des sites occupés adjacents. Dans ces conditions, l'isotherme peut être représenté par l'équation

$$\log \frac{r}{A_0(n-r)} = \log K - \frac{wr}{RT} \qquad (1)$$

qui est celle d'une droite lorsqu'on porte $\log r/A_0(n-r)$ en fonction de r. On détermine n, en admettant que l'équation (1) est vérifiée par la condition

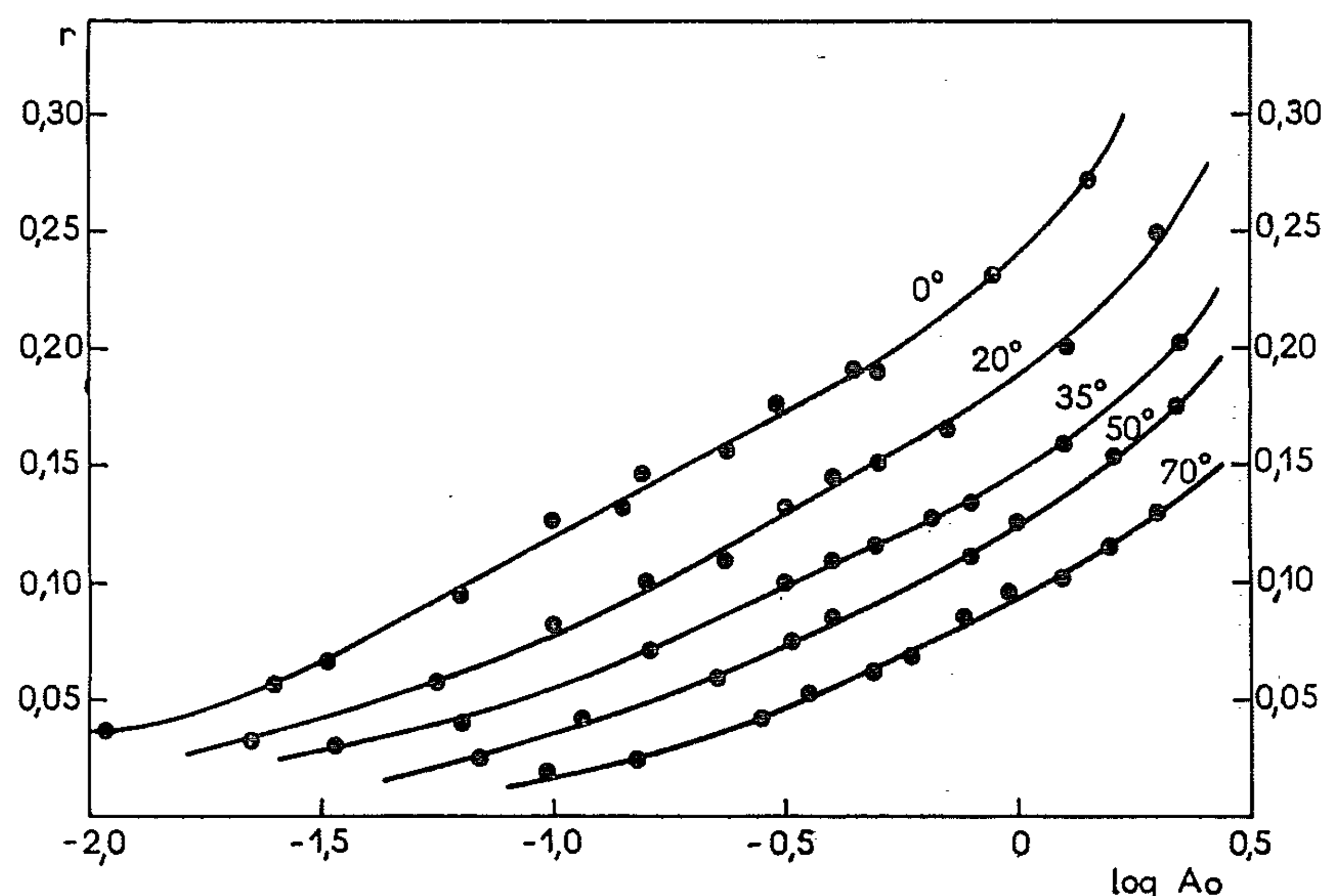


Fig. 1.

que la quantité $nr/(n-r)$ est constante quel que soit r. Sur le réseau d'isothermes linéaires ainsi obtenu, on détermine w et log K et par suite, la variation d'énergie libre $\Delta F = -RT \log K$ accompagnant la réaction. Ces données expérimentales sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	t(°C).				
	0.	20.	35.	50.	70.
n	0,265	0,225	0,165	0,150	0,135
log K	5,8	5,5	5,8	5,0	4,58
— ΔF (kcal/mole)	7,25	7,35	7,5	7,4	7,2
w (kcal/mole)	0,12$_3$	0,11$_6$	—0,02$_5$	—0,10	—0,30

Discussion. — *a.* Le nombre total de sites disponibles décroît régulièrement quand la température augmente, ce qui confirme l'existence le long de la molécule de DNA de séries de sites différents, progressivement exclus du phénomène d'adsorption.

b. L'affinité de la réaction, mesurée par ΔF, demeure pratiquement constante entre 0 et 70°C avec tout au plus un léger maximum aux environs de 35°C. La variation d'enthalpie ΔH peut être déterminée graphiquement sur la courbe représentative des variations de log K en fonction de $1/T$ (*fig*.2).

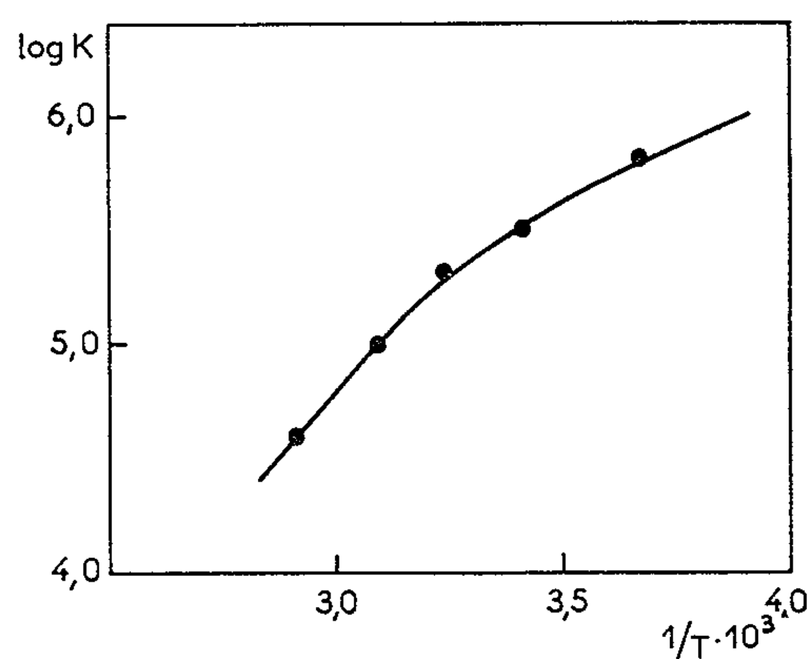


Fig. 2.

ΔH est toujours négatif mais passe de — 5,2 kcal/mole à — 10 kcal/mole lorsque la température croît de 0 à 70°C. Le changement d'entropie correspondant

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$$

varie dans le même intervalle depuis des valeurs positives de l'ordre de 7,5 cal.mole/degré jusqu'à des valeurs négatives de — 8 cal.mole/degré. La faible variation de ΔF apparaît donc comme un effet de compensation entre deux termes enthalpiques et entropiques variant fortement.

Si l'on néglige en première approximation les changements d'énergie électrostatique ainsi que la diminution de solubilité du colorant, les variations de ΔH et ΔS traduisent les modifications de nature et de structure des sites.

On peut essayer de les préciser en utilisant le modèle d'insertion dans lequel la molécule de proflavine se dispose entre deux plateaux de bases à une distance d'environ 3,4 Å de chacun d'eux ([3]).

Le changement d'enthalpie ΔH_1 accompagnant cette insertion n'est autre que la valeur mesurée pour 0 et 20°C, soit — 5,2 kcal/mole. Elle est bien de l'ordre de grandeur admis pour la réaction d'un plateau supplémentaire ([4]).

Lorsqu'on élève la température, des sites subissent un changement d'état (fusion locale) qu'on peut caractériser par des variations d'enthalpie ΔH_2 et d'entropie ΔS_2 telles que

$$\Delta H_2 = T_m \Delta S_2,$$

T_m étant la température de transition.

Si l'on prend pour ΔH_2 et ΔS_2 les écarts entre les valeurs extrêmes de ΔH et ΔS on trouve une température moyenne de transition de l'ordre de 40°C, nettement plus basse que la température de « fusion » du DNA qui, pour cette force ionique, est de 83°C.

Il semble donc que le colorant se fixe de préférence au voisinage d'un plateau A-T.

c. L'énergie d'interaction w entre deux molécules de colorant fixées sur des sites adjacents peut être décomposée en deux termes. L'un positif correspond à une répulsion électrostatique, l'autre négatif caractérise un phénomène coopératif. w s'annule en changeant de signe au voisinage de 35°C (*cf.* tableau I) et l'effet coopératif devient prédominant aux températures élevées. L'insertion d'une molécule de colorant en provoquant un changement de configuration du DNA favorise la fixation des molécules suivantes.

Nous pensons qu'une étude en fonction de la force ionique nous permettra de donner une interprétation plus complète de ce phénomène.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) A. R. PEACOCKE et J. N. H. SKERRETT, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 261-279.
(2) Échantillon préparé par M. J. Pouyet (C. R. M.).
(3) L. S. LERMAN, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 18-30.
(4) H. DE VOE et I. TINOCO, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 500-517.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation* in vivo *des acides aminés marqués dans les protéines plasmatiques du Lapin.* Note (*) de MM. **Henri Mouray, Jean Moretti** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. Jean Roche.

La formation d'un granulome expérimental par injection sous-cutanée d'essence de térébenthine provoque une élévation de l'haptoglobine, du fibrinogène et de l'orosomucoïde plasmatiques. Il s'agit bien d'une biosynthèse accrue et non d'une simple libération de protéines à partir d'une réserve préexistante. Les auteurs le démontrent en suivant l'incorporation *in vivo* des acides aminés marqués dans les protéines plasmatiques du Lapin.

Au cours de la plupart des phénomènes inflammatoires ou traumatiques, le taux de l'haptoglobine plasmatique augmente dans des proportions importantes ([1]). C'est ainsi que, chez le Lapin, dès la formation d'un granulome provoqué par une injection sous-cutanée d'essence de térébenthine, le taux de l'haptoglobine (Hp), qui est de 0,2 g/l chez l'animal normal, passe à 3 g/l en 48 h et s'élève même parfois jusqu'à 4 ou 4,5 g/l vers la 60e heure après l'injection. Puis ce taux décroît, d'abord assez vite pendant 36 h, plus lentement ensuite (*fig.* 1).

Une telle variation peut s'expliquer soit par une augmentation brutale de la vitesse de synthèse de Hp, soit par la libération d'une quantité de Hp mise en réserve dans l'organisme.

Pour trancher entre ces deux possibilités, nous avons comparé l'incorporation des acides aminés marqués dans l'haptoglobine au cours de la période où le taux de cette protéine s'élève dans le sérum avec l'incorporation des mêmes acides chez le lapin normal. Si la vitesse de synthèse est accrue par le granulome, la radioactivité spécifique de Hp doit également augmenter. Au contraire, si l'élévation du taux de Hp plasmatique est due à la libération d'haptoglobine préexistante, l'incorporation des aminoacides ne doit pas être plus importante que chez le lapin témoin, et, par suite, la radioactivité spécifique de Hp marquée doit être inférieure à celle du témoin, puisque les molécules marquées sont diluées dans un nombre plus grand de molécules non radioactives.

L'acide aminé marqué est donné par injection intraveineuse unique; ce mode d'administration, nous l'avons constaté, donne un rendement supérieur aux autres (injections intraveineuses multiples, injection intrapéritonéale, administration par sonde gastrique).

Nous avons utilisé le glycocolle, l'alanine, la valine et la leucine, marqués par ^{3}H ou ^{14}C. Les deux premiers aminoacides sont très rapidement catabolisés, et, par conséquent, peu incorporés. Par contre, les deux derniers sont incorporés dans des proportions appréciables, aussi bien dans l'haptoglobine que dans les autres fractions protéiques que nous avons séparées à titre de comparaison.

Après l'injection intraveineuse de l'aminoacide, on constate un temps de latence d'environ 20 mn avant l'apparition des premières molécules protéiques marquées. L'incorporation augmente alors rapidement, passe par un maximum vers la 4e heure et décroît progressivement (*fig.* 2).

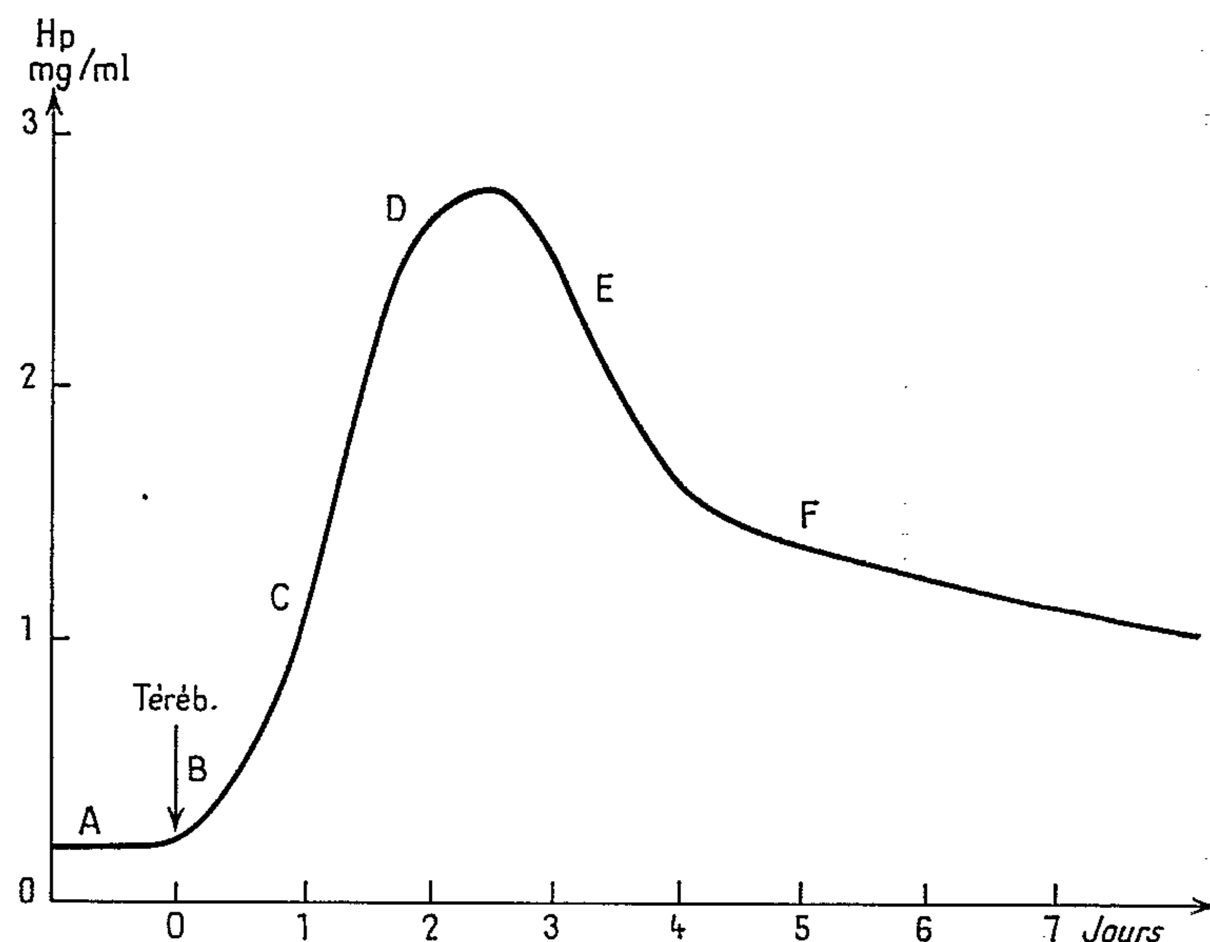


Fig. 1. — Variation du taux de l'haptoglobine plasmatique chez le Lapin après injection sous-cutanée de 1 ml d'essence de térébenthine.

La courbe relative à Hp présente la même allure que celle des protéines totales. Son maximum se situe entre la 4e et la 6e heure. Pour l'établir, nous avons fractionné le sérum par chromatographie sur DEAE-cellulose. Cette technique nous a permis de séparer des fractions contenant l'albumine,

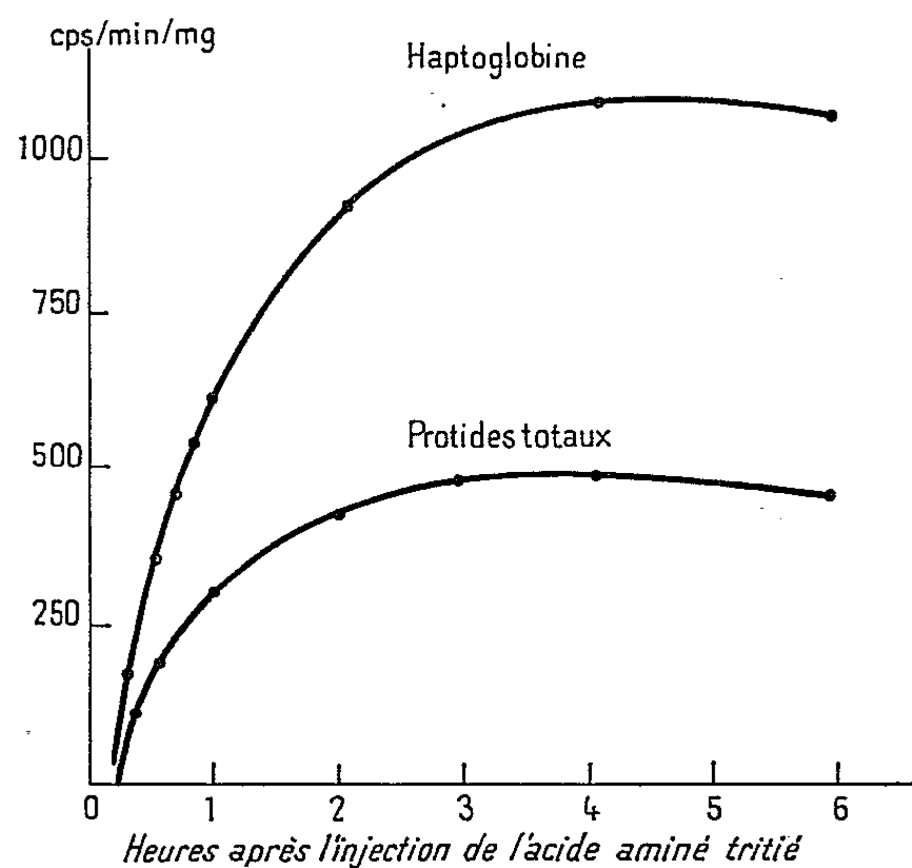


Fig. 2. — Cinétique de l'incorporation de 1 mC de valine tritiée administrée par voie intraveineuse à un lapin.

les γ-globulines, une α_1-macroglobuline lente et l'haptoglobine, qui ont été purifiées par précipitation saline. Le fibrinogène a été obtenu directement à partir du plasma par précipitation par ClNa à 20 %. La pureté de ces protéines a été contrôlée par électrophorèse en gel de gélose et en gel d'amidon. Pour mesurer les radioactivités spécifiques, nous avons utilisé un scintillateur liquide Tri-Carb.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus. Les activités spécifiques sont exprimées en nombre de coups par minute et par milligramme de

TABLEAU I.

Activités spécifiques des protéines totales et de diverses fractions plasmatiques isolées 6 h *après administration de valine tritiée à des lapins normaux* (1re colonne) *et à des lapins ayant reçu une injection d'essence de térébenthine auparavant.*

Les activités spécifiques sont indiquées en nombre de coups par minute et par milligramme de la fraction protéique purifiée.

Temps écoulé entre l'injection de térébenthine et celle de la valine tritiée.	Témoin sans térébenthine.	8 h.	24 h.	50 h.	72 h.	144 h.
Nombre de millicuries injectées..	5	5	20	5	10	5
Protides totaux................	520	500	2 900	720	2 800	820
Albumine.....................	260	220	1 000	200	800	400
γ-globulines....................	370	650	3 000	800	1 600	950
Fibrinogène....................	620	350	5 000	1 200	2 500	1 700
α_1-globuline	650	2 500	7 000	850	4 000	1 350
Haptoglobine	730	3 500	12 000	1 500	6 070	2 600

la fraction protéique purifiée. Ce tableau présente six colonnes correspondant chacune à un temps déterminé de l'injection d'essence de térébenthine. Ces différents moments sont indiqués par des lettres majuscules sur la courbe de la figure 1. Ce sont :

A : avant l'injection de térébenthine. Le taux de Hp est constant et bas.

B : dans les 10 premières heures. Début de la réaction inflammatoire.

C : vers la 24e heure. Période où la vitesse d'accroissement du taux de Hp est la plus grande.

D : entre la 24e et la 72e heure. Période où le taux de Hp reste le plus élevé.

E : du 3e au 4e jour. Période de décroissance rapide du taux de Hp.

F : seconde période de décroissance, plus lente, se prolongeant pendant une dizaine de jours avant que le taux de Hp redevienne à nouveau normal.

L'examen de ce tableau montre que l'incorporation des acides aminés est très variable selon le stade de la réaction inflammatoire et selon la nature des protéines. Elle est très forte dans l'haptoglobine, le fibrinogène et l'α_1-globuline lente pendant les deux premiers jours. Par contre, l'incor-

poration dans les γ-globulines et l'albumine est peu ou pas influencée par l'évolution de la réaction inflammatoire.

Cette constatation et le fait que le taux de l'albumine reste constant chez l'animal, nous ont conduit à exprimer les résultats précédents sous forme d'un rapport. Les nombres du tableau II indiquent combien de fois la radioactivité spécifique des diverses fractions étudiées est supérieure à celle de l'albumine prise comme base. Comme on le voit, c'est l'haptoglobine qui est la plus influencée par le granulome puisque le taux de l'incorporation des aminoacides atteint 12 et même 16 fois celui de l'albumine pendant les premières heures, période pendant laquelle son taux dans le sérum s'élève dans les mêmes proportions.

TABLEAU II.

Activités spécifiques des protides totaux et des diverses protéines plasmatiques par rapport à celle de l'albumine, en fonction du temps écoulé entre l'injection de térébenthine et l'administration de la valine tritiée.

Temps écoulé entre l'injection de térébenthine et celle de la valine tritiée.	Témoin sans térébenthine.	8 h.	24 h.	50 h.	72 h.	144 h.
Albumine	1	1	1	1	1	1
Protides totaux	2	2,2	2,9	3,5	3,5	2,1
γ-globulines	1,4	3	3	4	2	2,4
Fibrinogène	2,4	1,6	5	6	3	4
α_1-globuline	2,5	11	7	4,5	5	3,4
Haptoglobine	2,8	16	12	7,5	7,5	6,5

Ces données nous permettent de conclure que l'augmentation du taux de Hp plasmatique au cours du granulome expérimental n'est pas due à la libération d'un stock préexistant, mais bien à un accroissement de la vitesse de biosynthèse. Cette conclusion s'applique également, bien qu'à un degré moindre, à l'α_1-globuline lente et au fibrinogène.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) M. F. JAYLE, J. MORETTI et H. MOURAY, *Nouv. Rev. franç. Hémat.*, 2, 1962, p. 473.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 20 MAI 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Letort** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill.*

Le **Comité national français de Géologie** adresse son rapport d'activité pendant l'année 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 11 janvier 1964 (n° A 301), par Maurice Aubert : *Le plancton et l'homme.*

2° Chroniques : *Apparition d'hépatomes malins dans les élevages de truites arc-en-ciel* (Salmo gairdneri). *Aspects géographiques et histologiques; facteurs génétiques et nutritionnels*), par Jean-C. Levaditi, Pierre Besse, Richard Vibert, Pierre Destombes, J.-C. Guillon, Mme Olga Nazimoff et Mlle A.-M. Normand.

3° Studies on Voltaire and the eighteenth century : *Voltaire and the* « Encyclopédie » : *a re-examination*, par Marta Rezler.

4° The Johns Hopkins Press. Baltimore : *The History of the barometer*, par W. E. Knowles Middleton.

La séance est levée à 15 h 35 m.

COMITÉ SECRET (¹).

Sur la proposition de M. PIERRE-PAUL GRASSÉ, le vœu dont le texte suit est adopté :

L'Académie des Sciences, consciente du rôle croissant que joue la Biochimie dans le progrès des sciences biologiques :

ÉMET LE VŒU :

1° Que le Ministre de l'Éducation Nationale augmente notablement le nombre des chaires et maîtrises de Conférences de Biochimie;

2° Que le Centre national de la Recherche scientifique et la Délégation scientifique auprès du Premier Ministre, favorisent ou créent des équipes de biologistes et de biochimistes poursuivant en étroite collaboration des recherches sur des sujets complémentaires.

L. B.

(¹) Séance du 11 mai 1964.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une remarque d'ordre historique sur le classement des probabilités nulles (ou de la raréfaction).* Note (*) de M. **Maurice Fréchet**, Membre de l'Académie.

Cournot, sans donner de définitions aussi précises que celles d'Émile Borel, a eu la prescience de la possibilité d'une hiérarchisation des probabilités nulles.

Dans plusieurs Notes aux *Comptes rendus* publiées en 1961 et 1962, suivies par une Note de M. Moszner, nous avons étudié les quatre définitions (non équivalentes) données en 1943 par Émile Borel pour établir une échelle, un classement des probabilité nulles (ou, ce qui revient au même, des « raréfactions » d'ensembles de points de mesure nulle).

En feuilletant, dans un autre but, l'Ouvrage intitulé *Exposition de la Théorie des chances et des probabilités* publié par A. A. Cournot en 1843, nous sommes tombé sur un passage montrant que, sans donner de définition précise, Cournot avait vu qu'il doit être possible d'établir une telle échelle, conforme à notre intuition.

On lit, en effet, à la page 114, au sujet d'une variable continue : « ... la probabilité de chaque valeur est, en général infiniment petite; il y aurait impossibilité physique à ce que celui qui parierait pour telle valeur, n'importe laquelle, ne perdît pas; mais, pourtant, ces probabilités infininiment petites ne sont point égales en général; elles conservent entre elles de certains rapports finis et assignables et qui ne se réduisent à l'unité que dans des cas particuliers ».

Pour mieux se faire comprendre, Cournot donne un exemple. Il considère un point aléatoire Z assujetti à rester sur une aire A qui a la forme d'un trapèze (où le côté oblique peut être remplacé par une courbe continue Γ).

On suppose que la distribution des probabilités des positions de Z est uniforme sur A. Alors la probabilité p que Z tombe précisément sur une corde déterminée C de A parallèle à deux côtés de A est nécessairement nulle; il en est de même de la probabilité p' que Z tombe sur une corde C' de A parallèle à C.

Cependant, il est intuitivement clair que si $C > C'$, il y a plus de chance de tomber sur C que sur C' et même que le rapport de ces chances est égal au rapport des longueurs de C et de C'.

Les écrits de Cournot ont suscité l'admiration de spécialistes dans chacune des disciplines diverses dont il s'est occupé!

....

Mais il ne semble pas qu'on ait noté le passage signalé ci-dessus où il a devancé d'un siècle Émile Borel. Il est vrai que ce dernier a abordé beaucoup plus complètement et d'une tout autre manière le même problème du classement des probabilités nulles.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(2, *rue Emile-Faguet, Paris*, 14[e].)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Familles normales de fractions rationnelles.* Note (*) de M. **Mohamed Amara**, présentée par M. Paul Montel.

Le théorème de Ch. Pisot [1] sur les familles normales de fractions rationnelles peut être amélioré en utilisant la notion de fonctions à caractéristique bornée.

Pour toute fonction méromorphe dans le cercle unité, sa caractéristique est :

$$T(R, f) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \overset{+}{\mathrm{Log}}\,|f(R e^{i\theta})|\,d\theta + \int_0^R \frac{n(t, \infty) - n(0, \infty)}{t}\,dt + n(0, \infty)\,\mathrm{Log}\,R,$$

où $n(t, \infty)$ désigne le nombre de pôles de $f(z)$ dans $|z| \leqq t$. Une fonction $f(z)$ est dite à caractéristique bornée si :

$$\lim_{R \to 9} T(R, f) < \infty.$$

Lemme 1. — *Soit la famille de fractions rationnelles :*

$$\varphi(z) = \frac{A(z)}{Q(z)},$$

telles que

1° $Q(0) \neq 0$;

2° $|A(z)| \leqq Q(z)|$ *sur* $|z| = 1$;

3° $\pi|\alpha_j| < +\infty$, *les* $1/\theta_j$ *désignant les racines de* $Q(z)$ *situées dans* $|z| \leqq 1$. *Alors la famille considérée est à caractéristique bornée.*

En appliquant la définition de la caractéristique, on démontre que :

$$T(R, \varphi(z)) \leqq \mathrm{Log}_j \pi |\theta_j|.$$

Posons

$$K(z) = A(z)\,A\left(\frac{R^2}{z}\right) + Q(z)\,Q\left(\frac{R^2}{z}\right) = \frac{k_i(R)}{z^i} + \ldots,$$

et soient $\alpha_j(R)$ les racines de $K(z)$ dans $|z| > R$.

Lemme 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la famille des fractions rationnelles irréductibles* $\varphi(z) = A(z)/Q(z)$ *soit à caractéristique bornée est que :*

$$\lim_{R \to 1} \frac{|k_i(R)\,\pi\alpha_j(R)|}{|Q(0)|^2} < +\infty.$$

On démontre que

$$T(R, \varphi) = \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,\frac{|k_i(R)\,\pi\alpha_j(R)|}{|Q(0)|^2} + O(s),$$

où les $\alpha_j(R)$ désignant les racines extrêmes au centre $|z| = R$ de la fonction :

$$K_R(z) = A(z)\,A\left(\frac{R^2}{z}\right) + Q(z)\,Q\left(\frac{R^2}{z}\right) = \frac{k_i(R)}{z_i} + \ldots.$$

THÉORÈME 1. — *L'ensemble $\mathcal{F} = \mathcal{F}(q, f)$ des fractions rationnelles irréductibles :*

$$\varphi(z) = \frac{A(z)}{Q(z)}$$

telles que :

1° $A(z)$ *et* $Q(z)$ sont des *polynomes à coefficients entiers rationnels :*

$$A(0) \neq 0. \quad Q(0) = q \neq 0 \quad q \text{ entier rationnel fixe};$$

2° *les racines de* $Q(z)$ *sont toutes situées dans* $|z| \geq \delta > 0$;

3° $|k_i(R)| \pi |\alpha_j(R)| < +\infty$,

est compacte pour la convergence uniforme sur la sphère de Riemann dans tout compact situé dans $|z| < 1$.

Démonstration. — On démontre que, de la famille des fonctions $\varphi(z)$, on peut extraire une suite qui converge uniformément dans tout compact situé dans $|z| = \delta$ sur $\varphi^*(z)$ méromorphe et à caractéristique bornée dans $|z| < 1$. On en déduit que

$$D_n^*| \leq \varepsilon^n \quad \text{pour tout } \varepsilon > 0.$$

D_n^*, désigne le déterminant de Kronecker associé au développement de $\varphi^*(z)$; or $q^{2n+1} D_n^*$ est entier rationnel quand on est assez loin dans la suite, et ainsi

$$D_n^* = 0 \quad \text{pour} \quad n > n_1.$$

et

$$\varphi^*(z) = \frac{A^*(z)}{Q^*(z)} \quad \text{et} \quad Q^*(0) = q,$$

en utilisant les inégalités de Cauchy en analyse p-adique, on démontre que les coefficients $A^*(z)$ et $Q^*(z)$ sont des entiers rationnels.

THÉORÈME 2. — *La famille des fractions rationnelles*

$$\varphi(z) = \frac{A(z)}{Q(z)}$$

telle que :

1° $A(z)$ et $Q(z)$ *sont des polynomes à coefficients entiers rationnels.*

$$A(0) \neq 0 \quad \text{et} \quad Q(0) = q \neq 0, \quad q \text{ entier fixe};$$

2° $|A(z)| \leq |Q(z)|$ *sur* $|z| = 1$;

3° $\pi |\theta_j| < \infty$, *les* $1/\theta_j$ *étant les racines de* $Q(z)$ *situées dans* $0 < \delta \leq |z| \leq 1$ *est compacte pour la convergence uniforme sur la sphère de Riemann dans tout compact situé dans* $|z| < 1$.

Ce théorème est *a fortiori* vrai si les polynomes $Q(z)$ ont au plus h zéros situés dans $0 < \delta \leq |z| < 1$ et l'on retrouve le résultat de M. Pisot.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) CH. PISOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1418.

(2) D. G. CANTOR, *Amer. Math. Soc.*, 69, 1963.

(3) R. NEVANLINNA, *Théorème Borel-Picard et fonctions méromorphes*, Gauthier-Villars, Paris, 1927.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Répartition modulo 1 pour des suites partielles d'entiers. Développements en série de Taylor donnés sur des suites partielles.* Note (*) de M. **Gérard Rauzy**, présentée par M. Paul Montel.

1. Fréquence d'un ensemble d'entiers. — Soit J un ensemble d'entiers postitifs. Soit $\mathcal{A}$ l'ensemble des nombres réels ≥ 1 tels que $A \in \mathcal{A} \Leftrightarrow \forall x_0 > 0$, $\exists x > x_0$ tel que $n \in J$ pour tout entier n tel que $x \leq n < Ax$.

On définit la *fréquence de* J comme la borne supérieure (éventuellement infinie) des $A \in \mathcal{A}$.

2. Théorème. — *Soit* θ *un nombre algébrique réel* > 1, *n'appartenant pas à la classe* T *des entiers algébriques dont les conjugués ont un module* ≤ 1. *Alors il existe deux constantes* $A(\theta) > 1$, $\varepsilon(\theta) > 0$ *aisément calculables, telles que, sur tout ensemble* J *de fréquence* $A > A(\theta)$, *on ait* $\forall \lambda$ *réel* $\neq 0$,

$$\lim_{n \in J \to \infty} \| \lambda \theta^n \| \geq \varepsilon(\theta) \qquad \left(\text{où } \| x \| = \operatorname*{Min}_{n \in \mathbf{N}} | x - n | \right).$$

Corollaire. — *Soit* J *un ensemble de fréquence infinie,* θ *algébrique réel* > 1, λ *réel* $\neq 0$, *alors, si* $\lim_{n \in J \to \infty} \| \lambda \theta^n \| = 0$, θ *appartient à la classe* T.

Démonstration. — *a.* On pose pour $n \in J$, $\lambda \theta^n = u_n + \varepsilon_n$ et l'on note

$$P(z) = a_0 z^s + \ldots + a_s = a_0 \prod_{\sigma=1}^{s} (z - \theta_\sigma)$$

le polynome irréductible à coefficients entiers dont θ est racine. Soit $\varepsilon(\theta) = 1 \Big/ \sum_{i=0}^{s} | a_i |$.

Alors, si J de fréquence $\geq A$, $\exists$ une infinité de m tels que $n \in J$ pour $m \leq n \leq m' + s$, où $m' \geq Am - s - A$. Si l'on suppose alors $| \varepsilon_n | < \varepsilon(\theta)$, le choix de $\varepsilon(\theta)$ montre que u_n vérifie la relation

$$a_0 u_{n+s} + \ldots + a_s u_n = 0 \qquad \text{pour} \quad m \leq n \leq m'.$$

b. On peut donc écrire $u_n = \sum_{\sigma=1}^{s} \lambda_\sigma \theta_\sigma^n$, où les λ_σ sont conjugués $\lambda_\sigma \in \mathbf{Q}(\theta_\sigma)$.

En résolvant pour $n = m$ et $n = m'$ le système

$$u_{n+\nu} = \sum_{\sigma=1}^{s} (\lambda_\sigma \theta_\sigma^n) \, \theta_\sigma^\nu \qquad (\nu = 0, \ldots, s-1)$$

aux inconnues $\lambda_\sigma \theta_\sigma^n$ et le système analogue pour les ε_n, on obtient finalement

en posant

$$\beta_\sigma = d\lambda_\sigma \theta_\sigma^m, \qquad \mu = d\lambda\theta^m, \qquad m' - m = M \qquad (\theta = \theta_1),$$

$$(1) \qquad \begin{cases} \beta_\sigma \text{ entier algébrique}, \quad \beta_\sigma \theta_\sigma^M \text{ entier algébrique}, \\ |\mu - \beta_1| < K\theta^{-M}, \\ |\beta_\sigma| < K \operatorname{Min}(1, |\theta_\sigma|^{-M}) \quad \text{pour} \quad \sigma \neq 1 \end{cases}$$

d et K ne dépendent que de θ.

c. Les β_0 sont conjugués et aucun ne peut être nul, sinon β_1 le serait, ce qui est impossible pour m assez grand, car $\mu \neq 0$ si $\lambda \neq 0$. Le produit $\Pi|\beta_\sigma|$ est donc un entier rationnel non nul ≥ 1.

Si l'un des conjugués, soit θ_2 de $\theta = \theta_1$, est > 1, on obtiendrait en calculant $\Pi|\beta_\sigma|$ à partir des inégalités du système (1),

$$|\beta_\sigma| < K \quad \text{si } \sigma \neq 1, 2, \qquad |\beta_1| < K + \mu, \qquad |\beta_2| < K|\theta_2|^{-M},$$

d'où, finalement,

$$K^{s-1} + d|\lambda| K^s \theta^m > |\theta_2|^{(A-1)m-s-A},$$

Ce qui est impossible quand $m \to \infty$ si $A > 1 + (\operatorname{Log}\theta / \operatorname{Log}|\theta_2|)$ ne dépendant que de θ.

d. Un argument analogue, mais dans un corps p-adique pour p divisant a_0 montre que A ne peut pas être trop grand si $|a_0| \neq 1$, la limite supérieure ne dépendant encore que de θ.

Comme si $\theta \notin T$ on a, soit $|a_0| \neq 1$, soit un des conjugués est en module > 1, ceci achève la démonstration.

3. Autres résultats sur la répartition modulo 1.

a. $\forall \theta$ *réel* > 1 *l'ensemble des* $\lambda \neq 0$ *tels qu'il existe un ensemble* J *de fréquence* > 1, *avec*

$$\overline{\lim_{n \in J \to \infty}} \|\lambda\theta^n\| < \frac{1}{1+\theta}$$

est de mesure nulle.

b. L'ensemble des θ *réels* > 1, *tels que* $\exists \lambda \neq 0$ *et* J *de fréquence* > 1, *avec*

$$\overline{\lim_{n \in J \to \infty}} \|\lambda\theta^n\| < \frac{1}{2(1-\theta)^2}$$

est de mesure nulle.

c. $\forall \theta \in S$ (*ensembles des entiers algébriques* > 1, *dont tous les conjugués sont en module* > 1), $\exists$ *un ensemble* J *de fréquence infinie tel que l'ensemble des* λ *tels que* $\overline{\lim}_{n \in J \to \infty} \|\lambda\theta^n\| = 0$ *a la puissance de continu.*

Les deux premiers résultats se démontrent d'une manière analogue au résultat sur la dénombrabilité des couples (λ, θ) tels que $\lim_{n\to\infty} \|\lambda\theta^n\| = 0$ $(\lambda \neq 0)$, et en recouvrant l'ensemble qu'on considère au moyen de petits segments centrés aux points tels que $\|\lambda\theta^n\|$ est petit pour $m \leq n \leq m(1 + \varepsilon)$.

Le dernier résultat se démontre en reprenant le système (1) de la démonstration du théorème énoncé dans 2 et en construisant effectivement au moyen du théorème de Minkowski une suite infinie de solutions à ce système pour tous les λ appartenant à un ensemble dont la puissance est celle du continu (obtenus comme sommes de séries $\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n\beta_n$, où $\varepsilon_n = 0$ ou 1, les β_n étant suffisamment décroissants pour que toutes les sommes soient différentes).

On a encore le résultat suivant :

d. Si $\tau \in \mathrm{T}$, *mais* $\tau \notin \mathrm{S}$, *et si* λ *algébrique* $\neq 0$, $\exists\, \varepsilon(\lambda, \tau) > 0$ *tel que sur tout ensemble de fréquence* > 2 *on ait*

$$\overline{\lim_{n\in \mathrm{J}\to\infty}} \|\lambda\tau^n\| \geqq \varepsilon(\tau, \lambda).$$

Le théorème de Roth impose la fréquence > 2 pour déduire à partir du système (1) que le seul cas où l'on pourrait avoir $\lim_{n\in \mathrm{J}\to\infty} \|\lambda\tau^n\| = 0$ est celui où λ appartient au corps de τ. Dans ce dernier cas, un argument analogue à l'argument classique pour $\mathrm{J} = \mathbf{N}$ montre le résultat grâce à un analogue de théorème de Kronecker :

e. Si $\xi_1, \ldots, \xi_k$ *sont des nombres réels rationnellement indépendants avec* 1, *alors* $\forall$ *l'ensemble* J *de fréquence* > 1 *et* $\forall$ *les nombres réels* $\alpha_1, \ldots, \alpha_k$ *et* $\varepsilon > 0$, $\exists\, n \in \mathrm{J}$ *tel que* $\| n\xi_j - \alpha_j\| < \varepsilon$ *pour* $j = 1, \ldots, k$.

4. Généralisation d'un théorème de Pólya [1].

Soit J *un ensemble de fréquence infinie et tel que* $\forall \mathrm{A}\, \exists x$, *avec* $n \in \mathrm{J}$, $\forall n$ *entier avec* $x \leqq n < \mathrm{A}x^2$. *Soit* $f(z)$ *une fonction holomorphe à l'extérieur d'un ensemble compact* S *de diamètre transfini* < 1 *et admettant au voisinage de l'infini le développement*

$$f(z) = \sum \frac{u_n}{z^{n+1}}.$$

Alors, si u_n *est entier pour* $n \in \mathrm{J}$, $\exists$ *une suite de fractions rationnelles* $\mathrm{P}_n(z)/\mathrm{Q}_n(z)$ *n'ayant qu'un nombre fini de pôles qui sont des entiers algébriques, appartenant à la fermeture convexe de* S, *et convergeant vers* $f(z)$ *uniformément sur tout fermé (ne contenant pas les pôles éventuels), où* f *est holomorphe. En particulier,* $f(z)$ *est univalente.*

La démonstration consiste à montrer l'existence de relations de récurrence sur les u_n valables pour $m \leqq n \leqq m'$ pour une infinité de m avec $m'/m \to \infty$. Ceci se fait comme dans la démonstration de Pólya en utilisant le théorème de Kronecker. Ensuite, l'étude détaillée de ces relations montre que les polynomes qui leur sont associés ont toutes leurs racines dans la fermeture convexe de S. Une étude p-adique permet de borner le coefficient de la

plus haute puissance dans ces polynomes. L'étude du Vandermondien des racines montre alors qu'elles appartiennent à un ensemble fini. D'autre part, au voisinage de l'infini, il y a convergence uniforme des fractions rationnelles, en utilisant le principe des trois régions, on en déduit le résultat sur tout fermé où f est holomorphe [Ostrowki (2)]. On peut montrer, en outre, que si l'ordre d'un zéro de Q_n tend vers l'infini quand $n \to \infty$, ce zéro est nécessairement une *unité algébrique*.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) PÓLYA, *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 687-706.

(2) OSTROWSKI, *J. Lond. Math. Soc.*, 1, 1926, p. 251-263.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Une généralisation probable du théorème fondamental de Minkowski.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Dans l'énoncé du théorème de Minkowski, on peut remplacer « centre de symétrie » par « centre de gravité », si l'on remplace la mesure réticulaire critique 2^n du corps convexe à n dimensions par $(n+1)^n/n!$. On le justifie dans des cas particuliers.

Conjecture. — *Dans l'espace* R^n, *si le centre de gravité d'un corps convexe n-dimensionnel est placé en un point* O *d'un réseau de mêmes dimensions, et si sa mesure réticulaire est strictement supérieure à* $(n+1)^n/n!$, *il renferme un point entier autre que* O. (La mesure critique est atteinte par une infinité de simplexes.)

Pour $n=1$, la proposition est évidente. Démontrons-la pour $n=2$.

Théorème 1. — *Dans le plan, si le centre de gravité* G *d'un ovale est placé en un point d'un réseau à deux dimensions, et si sa mesure réticulaire est strictement supérieure à* $9/2$, *il renferme un point entier autre que* G. (La mesure critique est atteinte par une infinité de triangles.)

Considérons une corde AB de milieu G. Une telle corde existe, car quand une corde CD tourne de l'angle π autour de G, la variation du rapport GA/GB est continue et ses valeurs initiale et finale sont inverses. Menons deux droites d'appui de l'ovale en A et en B qui se coupent en C. (Écartons d'abord le cas où l'ovale a deux tangentes parallèles en A et en B.) Soit O′ la portion de l'ovale O qui se trouve du même côté de AB que C. On sait que les aires réticulaires S′ et S de O′ et de O vérifient $S' \geqq (4/9)\,S$ (¹); donc $S' > 2$, car $S > 9/2$. L'ovale O″ formé par S′ et son symétrique par rapport à G a une aire réticulaire supérieure à 4. D'après le théorème de Minkowski, O″ renferme deux points entiers symétriques par rapport à G. L'un d'eux est intérieur à O′ ou à la corde AB et appartient donc à l'ovale donné O. Dans le cas écarté plus haut, le raisonnement reste valable, en remplaçant O′ par l'une quelconque des deux parties en lesquelles AB divise O.

Soient IM, IN deux côtés d'un parallélogramme de base quelconque du réseau. Le triangle construit sur $\overrightarrow{IM'} = 3\overrightarrow{IM}$ et $\overrightarrow{IN'} = 3\overrightarrow{IN}$ a pour aire $9/2$, et son centre de gravité est le seul point entier qu'il renferme. Il y a donc une infinité de triangles critiques de sommet I. Il en résulte qu'il y a une infinité de triangles critiques qui ont pour centre de gravité un point entier donné.

Théorème 2. — *Soient* $OA_1, OA_2, \ldots, OA_n$ *les arêtes issues de* O *d'un parallélotope de base d'un réseau à n dimensions et* M_i *l'homologue de* A_i

dans l'homothétie de centre O et de rapport $n+1$. *Le simplexe* $OM_1M_2\ldots M_n$ *a les propriétés suivantes :*

1° *son centre de gravité est un point entier;*

2° *il ne renferme aucun autre point entier;*

3° *sa mesure réticulaire est* $(n+1)^n/n!$.

1. On démontre facilement par récurrence que le centre de gravité G du simplexe homogène (S) coïncide avec celui des masses $m=1$ placées à ses sommets. Prenons $\overrightarrow{OA_1}, \overrightarrow{OA_2}, \ldots, \overrightarrow{OA_n}$ comme vecteurs unitaires d'un système d'axes $OX_1, OX_2, \ldots, OX_n$. L'abscisse X_1 de G est donnée par

$$X_1=\frac{\sum x_i m_i}{\sum m_i}=\frac{n+1}{n+1}=1,$$

car les x_i des M_i sont tous nuls, sauf $x_1=n+1$. De même, $X_2=X_3=\ldots=X_n=1$: le point G est entier.

2. L'hyperplan (P) des M_i a pour équation $\sum X_i=n+1$. Il est donc coupé par la parallèle à OX_n menée par G en un point dont $X_n=2$. Toute autre parallèle à OX_n menée par un point entier interne du simplexe $OM_1M_2\ldots M_{n-1}$ coupe (P) en un point dont $X_n=1$. G est donc le seul point entier interne de (S).

3. La mesure réticulaire du parallélotope de base construit sur les OA étant 1, celle du simplexe construit sur ces segments est $1/n!$. Comme (S) en est homothétique dans le rapport $n+1$, sa mesure réticulaire est bien $(n+1)^n/n!$.

Remarques. — 1° Il existe une infinité de parallélotopes de base de sommet O, donc une infinité de simplexes (S) de même sommet. Des translations entières, appliquées à ces simplexes, amènent leurs centres de gravité en un point entier donné G. *Tout point entier* G *est donc le centre de gravité d'une infinité de tels simplexes, vides de points entiers à* G *près et de mesure réticulaire* $(n+1)^n/n!$.

2° *Il est probable que ces simplexes sont les corps convexes critiques* (comme cela est démontré pour $n=1$ et $n=2$), car le bord de chacun est saturé de points entiers. Pour $n=3$, le bord en porte 34, et pour $n=6$ il en porte 1715. En augmentant la mesure réticulaire d'un de ces simplexes d'une quantité infime, par une homothétie de centre G et de rapport $1+\varepsilon$, tous ces points entiers deviennent intérieurs.

3° On sait que $n!=\sqrt{2\pi}(n^n\sqrt{n}/e^{n-\varepsilon})$ (formule de Stirling), où ε tend vers zéro quand n tend vers l'infini. On en conclut que *la mesure*

critique $(n+1)^n/n!$ *peut encore s'écrire* $\mathrm{K}(e^n/\sqrt{n})$, où K est une fonction de n qui tend vers $e/\sqrt{2\pi} \simeq 1,08$, quand n tend vers l'infini.

4° Toutes les arêtes d'un simplexe critique ont la même longueur réticulaire $n+1$.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) Nous l'avons démontré dans une Note aux *Comptes rendus* (240, 1955, p. 483). Dans la même Note nous avions formulé la conjecture plus générale suivante : *Soit* V *la mesure d'un corps convexe n-dimensionnel et v celle d'une partie détachée par un hyperplan* $(n-1)$*-dimensionnel passant par son centre de gravité. Alors* $\mathrm{V}/v \leq [(n+1)/n^n]$. (Il en résulte que, quel que soit n, $\mathrm{V}/v < e$.)

Cette conjecture a été démontrée cinq ans après par B. Grünbaum (*Pacific J. Math.*, 10, 1960, p. 1257-1261).

(11, *rue de Bruges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ALGÈBRE. — *Étude de certains anneaux liés aux sous-modules compléments d'un* A-*module*. Note (*) de M. **Guy Renault**, présentée par M. Henri Villat.

Soit M un A-module tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M est un sous-module complément; on étudie certaines conditions portant sur l'anneau A pour lesquelles M est contenue dans Γ(E) ([1]), où E est une enveloppe injective de M.

1. *Définition et étude des* Γ-*anneaux*. — Soient A un anneau unitaire et M un A-module, on notera E une enveloppe injective de M.

Proposition 1.1. — *Soit* M *un* A-*module tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément, alors les sous-modules co-irréductibles de* M *sont contenus dans* Γ(E).

La proposition se démontre en utilisant le fait que, si X est un sous-module complément dans M et si φ est un endomorphisme essentiel de E, alors $\varphi(x) \subset E(x)$, où $E(x)$ est une enveloppe injective de x contenue dans E.

Définition 1.1. — *On appellera* Γ-*anneau, un anneau unitaire* A *tel que tout* A-*module est engendré par ses sous-modules co-irréductibles.*

Si A est un Γ-anneau et M un A-module, d'après la proposition précédente une condition nécessaire et suffisante pour que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M soit un sous-module complément est que $M \subset \Gamma(E)$.

Exemple. — Les anneaux principaux et plus généralement les anneaux de Dedekind sont des Γ-anneaux.

Nous allons donner la structure des Γ-anneaux commutatifs.

Proposition 2.1. — *Soient* A *un* Γ-*anneau et* S *une partie multiplicative, alors* $S^{-1}A$ *est un* Γ-*anneau.*

En particulier, le treillis des idéaux d'un Γ-anneau local est une chaîne.

Théorème 1.1. — *Soit* A *un anneau commutatif, les propriétés suivantes sont équivalentes.*

(i) A *est un* Γ-*anneau.*

(ii) *Tout idéal de* A *est intersection d'un nombre fini d'idéaux* $\cap$-*irréductibles étrangers deux à deux.*

Pour montrer que (i) $\Rightarrow$ (ii), on prouve que deux idéaux $\cap$-irréductibles non comparables sont étrangers.

Corollaire. — *Pour qu'un anneau noetherien soit un* Γ-*anneau, il faut et il suffit que, pour tout idéal premier* P, *le treillis des idéaux de* A_P *soit une chaîne.*

Un Γ-anneau noetherien est produit d'un nombre fini d'anneaux de Dedekind et d'anneaux primaires.

2. *Anneaux vérifiant la condition* (B). — Considérons maintenant la condition suivante :

(B) A est un anneau et pour tout A-module M tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M est un sous-module complément, alors $M \subset \Gamma(E)$.

Les Γ-anneaux vérifient (B) mais ce ne sont pas les anneaux les plus généraux comme le montre l'étude qui suit :

Soit A un anneau commutatif absolument plat; si M est un A-module, on notera C(M) le cœur [2] de M. Il est facile de voir que les Γ-anneaux absolument plats sont les anneaux semi-simples; d'autre part les anneaux absolument plats vérifient (B), comme le montre le résultat suivant :

Proposition 1.2. — *Soient* A *un anneau absolument plat et* M *un* A-*module, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) *L'intersection de deux sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément.*

(ii) $M = C(M)$.

On sait que (ii) ⇒ (i); pour montrer que (i) ⇒ (ii), on se sert du fait que, pour tout A-module monogène M, on a $C(M) = M$.

Les anneaux nœtheriens commutatifs ne vérifient pas nécessairement (B) comme le montre l'exemple suivant :

Soit $A = K[x, y]$ l'anneau des polynomes à deux indéterminées sur un corps commutatif K; si P désigne l'idéal maximal (x, y), le A-module $M = A/P^2$ est tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M est un sous-module complément et l'on a $\Gamma(M) = P/P^2$ et $M \not\subset \Gamma(E)$.

Nous allons caractériser les anneaux noetheriens vérifiant (B).

Proposition 2.2. — *Soit* E *un* A-*module injectif isotypique, alors* $C(E) = \Gamma(E)$.

On démontre ce résultat en utilisant le fait que Γ(E) est extension essentielle de C(E) et le théorème 8 de [1].

Rappelons qu'un A-module M est dit de dimension finie (resp. infinie) si son enveloppe injective E est somme directe d'un nombre fini (resp. infini) de sous-modules injectifs indécomposables.

Proposition 3.2. — *Soit* M *un* A-*module isotypique tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément : si* M *est de dimension infinie,* $M = \Gamma(M)$; *si* M *est de dimension finie,* $M - \Gamma(M)$ *est l'ensemble des éléments* x *tels que* Ax *soit essentiel dans* M.

C'est une conséquence de la proposition 2.2 et du théorème 8 de [1].

THÉORÈME 1.2. — *Soit* A *un anneau commutatif noetherien, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) A *vérifie la condition* (B),

(ii) *Pour tout idéal premier* P *de* A, *les idéaux* P-*primaires* Q *contenant* P^2 *sont* $\cap$-*irréductibles.*

(i) $\Rightarrow$ (ii) : Soient J_1 et J_2 deux idéaux $\cap$-irréductibles P-primaires de A et non comparables, si $J_1 \cap J_2 \supset P^2$, il est facile de voir que le A-module $M = A/J_1 \cap J_2$ contredit (B).

(ii) $\Rightarrow$ (i) : On montre qu'il suffit d'étudier les A-modules isotypiques de dimension 2; si M est un tel module d'idéal premier associé P et si de plus $M \not\subset \Gamma(E)$, d'après la proposition précédente, $M - \Gamma(M)$ est l'ensemble des éléments x tels que Ax soit essentiel; soit $x_0 \in M - \Gamma(M)$ tel que $\operatorname{Ann}(x_0)$ soit maximal parmi les annulateurs des éléments de $M - \Gamma(M)$, on a $\operatorname{Ann}(x_0) = J_1 \cap J_2$, où J_1 et J_2 sont des idéaux $\cap$-irréductibles non comparables et P-primaires; on montre que $P^2 \subset J_1 \cap J_2$ ce qui contredit l'hypothèse.

Remarques. — 1° Soit A un anneau commutatif noetherien; on peut déterminer tous les A-modules injectifs tels que l'intersection de deux sous-modules injectifs soit un sous-module injectif.

2° Lorsque A est de plus principal, si M est tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M soit un sous-module complément, alors les sous-modules compléments dans M sont des sous-modules purs.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) G. RENAULT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3222.

(2) L. LESIEUR et R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 42, fasc. 4, 1963, p. 367-407.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Les foncteurs* $\mathcal{E}xt_{\Pi}$, $\mathbf{H}^2_{\Pi}$ *et* H^2_{Π} *non abéliens.* Note (*) de M. **Paul Dedecker**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite de deux Notes antérieures [(3), (4)] notées I, II. Début d'une étude globale de l'ensemble des classes de Π-extensions d'un groupe G par un Π-module croisé H. Cas des extensions inessentielles. Cohomologie non abélienne (épaisse et maigre) des groupes en dimension 2.

1. Soient G, H, Π des groupes et (ρ, Π, Φ) une structure de Π-module croisé sur H. Le noyau Z_H de $\rho : H \to \Pi$ s'appellera Π-*centre* du Π-m. c. H. On notera Π′ le groupe quotient $\Pi/\rho(H)$ et $\gamma : \Pi \to \Pi'$ l'épimorphisme canonique. Le groupe Π′ opère sur le groupe abélien Z_H par une action $\Phi' : \Pi' \times Z_H \to Z_H$ déduite de Φ.

Le Π-module croisé H est dit *abélien* si $Z_H = H$; ρ est alors l'homomorphisme trivial et la structure se réduit à celle d'un Π-module au sens usuel. Tout homomorphisme $\varphi \in Hom(G, \Pi)$ définit une action de G sur H, d'où des groupes de cohomologie usuels $H^n_\varphi(G, H)$ (H abélien) indexés par $Hom(G, \Pi)$. Cette famille de groupes abéliens possède, dans la catégorie des groupoïdes, une somme directe que nous noterons

$$\mathcal{H}^n_{\Pi}(G, H) = \Sigma_{\varphi \in Hom(G, \Pi)} H^n_\varphi(G, H).$$

Pour un groupoïde Γ, nous noterons EΓ (resp. CΓ) l'ensemble de ses unités (resp. de ses composantes connexes).

2. Définition 1. — On appelle Π-*extension* de G par le Π-module croisé H un couple (Σ, σ) :

$$(2.1) \qquad \Sigma \equiv e \leftarrow G \xleftarrow{j} E \xleftarrow{i} H \leftarrow e, \qquad \sigma : E \to \Pi,$$

où Σ est une suite exacte de groupes et σ un homomorphisme, ces données satisfaisant aux conditions suivantes : 1° $\rho = \sigma \circ i$; 2° pour tout $x \in E$, $\sigma(x)$ opère sur H (supposé identifié par i à un sous-groupe de E) comme l'automorphisme intérieur défini par x

$$\sigma(x).h = x.h.x^{-1} \qquad (x \in E,\ h \in H).$$

La Π-extension est dite *inessentielle* s'il existe un homomorphisme section $s : G \to E$ tel que $j \circ s = 1_G$; elle est dite *triviale* si E est le groupe produit $H \times G$ avec $i(h) = (h, e)$, $j(h, g) = g$, $\sigma(h, g) = \rho(h)$, $g \in G$.

On notera $\mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H)$ l'ensemble des classes d'isomorphismes de Π-extensions de G par H, isomorphismes induisant 1 sur G et H; on confondra souvent une Π-extension (Σ, σ) et sa classe $[\Sigma, \sigma]$. On notera $Ines_{\Pi}(G, H)$ le sous-ensemble des classes d'extensions inessentielles.

Une Π-extension (Σ, σ) induit le diagramme commutatif

$$(2.2) \qquad \begin{array}{ccccccccc} e & \leftarrow & \Pi' & \xleftarrow{\gamma} & \Pi & \leftarrow & \rho(H) & \leftarrow & e \\ & & \uparrow \theta & & \uparrow \sigma & & \uparrow & & \\ e & \leftarrow & G & \xleftarrow{j} & E & \xleftarrow{i} & H & \leftarrow & e \end{array}$$

dont les lignes sont exactes. L'homomorphisme θ qui y apparaît s'appellera *crête* de l'extension (Σ, σ) ([9]). D'où une *application crête :*

(2.3) $$\varkappa : \mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H) \to Hom(G, \Pi'), \quad \varkappa[\Sigma, \sigma] = \theta,$$

qui envoie la classe triviale sur l'homomorphisme trivial. On notera $\mathcal{E}xt^{\theta}_{\Pi}(G, H)$ l'image réciproque (pouvant être vide) par $\varkappa$ d'un élément $\theta \in Hom(G, \Pi')$.

THÉORÈME 1. — *Un ensemble* $\mathcal{E}xt^{\theta}_{\Pi}(G, H)$ *contient une extension inessentielle si et seulement si l'homomorphisme* θ *est l'image par* $\gamma : \Pi \to \Pi'$ *d'un homomorphisme* $\varphi : G \to \Pi$.

Pour une extension inessentielle (Σ, σ), chaque section $s : G \to E$ définit un tel homomorphisme $\varphi : G \to \Pi$, $\varphi = \sigma \circ s$, et permet d'identifier E au produit φ-croisé $H \times_{\varphi} G$, avec $i(h) = (h, 1)$, $j(h, g) = g$, $s(g) = (1, g)$. Une autre section $s' : G \to E$ est de la forme $s'(g) = h(g).s(g)$, où $h : G \to H$ est un homomorphisme φ-croisé. D'où le résultat :

THÉORÈME 2. — *Il existe un isomorphisme canonique d'ensembles pointés qui identifie* $\mathrm{Ines}_{\Pi}(G, H)$ *à l'ensemble* $C\Gamma$ *des composantes connexes du groupoïde* $\Gamma = \Gamma\mathrm{om}_{\Pi}(G, H)$, (*voir* I, II), *la classe de l'extension triviale correspondant à la composante de l'homomorphisme trivial* $e : G \to H$.

3. Appelons *2-cochaîne* de G à valeurs dans H tout couple $\mathfrak{f} = (\varphi, f)$ d'applications quelconques $\varphi : G \to \Pi$, $f : G \times G \to H$. Appelons-la *2-cocycle* si elle satisfait aux deux conditions :

(3.1) $$\varphi(s) \circ \varphi(t) = \rho f(s, t) \circ \varphi(s.t),$$

(3.2) $$^{\varphi(s)}f(t, u).f(s, t.u) = f(s, t).f(s.t, u), \qquad s, t, u \in G.$$

On notera respectivement $C^2_{\Pi} = C^2_{\Pi}(G, H)$ et $Z^2_{\Pi} = Z^2_{\Pi}(G, H)$ les ensembles de 2-cochaînes et 2-cocycles; on les munit d'une projection $p : (\varphi, f) \to \varphi$ sur le groupe $C^1(G, \Pi) = App(G, \Pi)$ des applications quelconques de G dans Π.

On va maintenant définir des groupoïdes $\mathcal{C}^i_{\Pi} = \mathcal{C}^i_{\Pi}(G, H)$ de *i-cochaînes tordues*, $i = 1, 2$. Pour $i = 1$, $\mathcal{C}^1_{\Pi}$ est formé des couples

$$(a, \varphi) \in C^1(G, H) \times C^1(G, \Pi);$$

un produit $(a', \varphi').(a, \varphi)$ est défini, si $\varphi' = {}^{a}\varphi = \rho a \circ \varphi$, par

$$(a', \varphi').(a, \varphi) = (a'.a, \varphi), \qquad (a'.a)(s) = a'(s).a(s).$$

Pour $i = 2$, $\mathcal{C}^2_{\Pi}$ est formé de triples (φ', f, φ), $\varphi, \varphi' \in C^1(G, \Pi)$, $f \in App(G \times G, H)$, un composé $(\psi', g, \psi).(\varphi', f, \varphi)$ étant défini, si $\psi = \varphi'$, en posant

$$(\psi', g, \varphi').(\varphi', f, \varphi) = (\psi', g.f, \varphi), \qquad [(g.f)(s, t) = g(s, t).f(s, t)].$$

Nous identifierons à $C^1(G, \Pi)$ les ensembles d'unités de ces groupoïdes. Soient encore $\pi^i : \mathcal{C}^i_{\Pi}(G, H) \to C^i_{\Pi}(G, H)$ les projections définies par $\pi^1(a, \varphi) = a$, $\pi^2(\varphi', f, \varphi) = (\varphi', f)$. [On pose $C^1_{\Pi}(G, H) = C^1(G, H)$,

groupe dont les éléments $a : G \to H$ sont encore identifiés aux éléments $(a, \varepsilon) \in \mathcal{C}^1_{\Pi}(G, H)$, ε trivial.]

Définissons ensuite :

1° une action à gauche Δ du groupoïde $\mathcal{C}^1_{\Pi}$ sur les ensembles C^2_{Π} et Z^2_{Π} munis de la projection p sur $C^1(G, \Pi)$

$$\Delta : \mathcal{C}^1_{\Pi} \times C^2_{\Pi} \to C^2_{\Pi}, \qquad \Delta : \mathcal{C}^1_{\Pi} \times Z^2_{\Pi} \to Z^2_{\Pi};$$

2° une action ∇ du groupe $C^1(G, H)$ sur les ensembles C^2_{Π} et Z^2_{Π}

$$\nabla : C^1(G, H) \times C^2_{\Pi} \to C^2_{\Pi}, \qquad \nabla : C^1(G, H) \times Z^2_{\Pi} \to Z^2_{\Pi};$$

3° un homomorphisme de groupoïdes, appelé *cobord*

$$\partial : \mathcal{C}^1_{\Pi} \to \mathcal{C}^2_{\Pi}.$$

A cet effet, soient $\mathfrak{a} = (a, \varphi) \in \mathcal{C}^1_{\Pi}$, $\mathfrak{f} = (\varphi, f) \in C^2_{\Pi}$ tels que $\alpha(\mathfrak{a}) = p(\mathfrak{f})$; on pose

$$(3.3) \qquad \begin{cases} \mathfrak{a}\,\Delta\,\mathfrak{f} = (\varphi', f') = a \nabla \mathfrak{f}, \\ \varphi' = {}^a\varphi = \rho a \circ \varphi, \qquad f'(s, t) = a_s . {}^{\varphi(s)}a_t . f(s, t) . a_{st}^{-1}; \end{cases}$$

$$(3.4) \qquad \begin{cases} \partial\mathfrak{a} = (\varphi', g, \varphi), \qquad \varphi' = {}^a\varphi, \qquad g(s, t) = (\partial_\varphi a)(s, t), \\ (\partial_\varphi a)(s, t) = a_s . {}^{\varphi(s)}a_t . {}^{\Phi(s, t)}a_{st}^{-1}, \qquad \Phi(s, t) = \varphi(s) \circ \varphi(t) \circ \varphi(st)^{-1}. \end{cases}$$

Si (φ, f) est un cocycle, il en est de même de $a \nabla (\varphi, f)$; on a de plus

$$\mathfrak{a}\,\Delta\,\mathfrak{f} = \pi^1(\mathfrak{a}) \nabla \mathfrak{f} = \partial(\mathfrak{a}) . \mathfrak{f}.$$

DÉFINITION 2. — Toute orbite de $Z^2_{\Pi}(G, H)$ pour l'une des actions Δ, ∇ est appelée *classe de 2-cohomologie épaisse* de G dans H; leur ensemble noté

$$\mathbf{H}^2_{\Pi}(G, H) = Z^2_{\Pi}(G, H)/C^1_{\Pi}(G, H)$$

est appelé *ensemble de 2-cohomologie épaisse* du groupe G à valeurs dans le Π-module croisé H. Une classe contenant un cocycle de la forme (φ, e) (e trivial) est dite *neutre;* celle contenant le cocycle (ε, e) (ε trivial) est dite *nulle.*

THÉORÈME 3. — *Il existe une bijection naturelle*

$$\mu : \mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H) \to \mathbf{H}^2_{\Pi}(G, H)$$

qui envoie les extensions inessentielles sur les classes neutres et l'extension triviale sur la classe nulle.

Un 2-cocycle correspond à un « système de facteurs », une orbite de cocycles à une « classe de systèmes équivalents » au sens de [([6]), ([8])].

Si $\varphi : G \to \Pi$ est un homomorphisme déterminant, conformément au théorème 2, un élément $[\Sigma, \sigma] \in Ines_{\Pi}(G, H)$, la classe neutre $\mu[\Sigma, \sigma]$ est formée des 2-cocycles, images par π_2 des 2-cobords du type $\partial(a, \varphi)$,

$a \in C^1_\Pi(G, H)$. En particulier, la classe nulle est celle des 2-cobords proprement dits $\delta\mathfrak{a}$, $\mathfrak{a} = (a, \varepsilon) \in C^1_\Pi(G, H) \subset \mathcal{C}^1_\Pi(G, H)$.

Lorsque le Π-m. c. H est abélien, on a $\sigma = \theta$ et chaque $\mathcal{E}xt^0_\Pi(G, H)$ est canoniquement isomorphe au groupe $H^2_0(G, H)$; l'ensemble

$$\mathcal{E}xt_\Pi(G, H) \approx \mathbf{H}^2_\Pi(G, H)$$

se munit donc d'une structure de groupoïde isomorphe à $\mathcal{H}^2_\Pi(G, H)$ et dont les unités ne sont autres que les extensions inessentielles.

En dimension 1 on peut également définir un foncteur $\mathbf{H}^1_\Pi$ de cohomologie épaisse en posant $\mathbf{H}^1_\Pi(G, H) = Hom_\Pi(G, H)$. Si H est abélien, cet ensemble coïncide avec le groupe abélien usuel de 1-cohomologie (pour l'action triviale de G sur H); dans le cas général, on a vu dans I et II qu'il s'agit d'un poulpe. Il est donc naturel de se demander quelle est la structure dont se munit naturellement l'ensemble $\mathbf{H}^2_\Pi(G, H)$ et qui se réduit à celle du groupoïde $\mathcal{H}^2_\Pi(G, H)$ dans le cas abélien. Le résultat partiel suivant transpose un théorème d'Eilenberg-MacLane [(5), (7)] et demande à être complété.

Théorème 4. — *Le groupoïde* $\mathcal{H}^2_\Pi(G, Z_\Pi)$ *opère de façon simplement transitive sur l'ensemble* $\mathcal{E}xt_\Pi(G, H)$ *muni de l'application* χ *sur* $E\mathcal{H}^2_\Pi(G, Z_\Pi) \approx Hom(G, \Pi')$.

Chaque ensemble $\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}xt^0_\Pi(G, H)$ est donc « principal » de groupe $H^2_0 = H^2_0(G, Z_\Pi)$; s'il contient une extension inessentielle, $\mathcal{E}^0$ est en outre canoniquement un groupe abélien isomorphe à H^2_0.

4. Tout sous-groupe Θ de Π opère sur $Z^2_\Pi(G, H)$ de façon naturelle et distributive par rapport à l'action Δ du groupe $C^1_\Pi(G, H)$; pour $\alpha \in \Theta$, il suffit de poser $\alpha.(\varphi, f) = (\alpha \circ \varphi \circ \alpha^{-1}, {}^\alpha f)$. D'où une action du groupe Θ sur l'ensemble $\mathbf{H}^2_\Pi(G, H)$, permutant entre elles les classes neutres et conservant la classe nulle. Tout quotient $H^2_\Pi(G, H) = H^2_{\Pi,\Theta}(G, H)$ de $\mathbf{H}^2_\Pi(G, H)$ par une telle action peut être appelé *ensemble de 2-cohomologie maigre*, relativement au groupe Θ, de G à valeurs dans H. De même, en dimension 1, Θ opère sur $\mathbf{H}^1_\Pi(G, H)$ et la 1-cohomologie usuelle $H^1(G, H)$ (pour l'action triviale de G sur H) se présente comme une 1-cohomologie maigre relative au groupe ρ(H). La 2-cohomologie topologique définie dans (1) et (2) est analogue à la 2-cohomologie maigre relative au groupe Θ = Π.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) P. Dedecker, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1160.
(2) P. Dedecker, *Can. J. Math.*, 12, 1960, p. 231-251.
(3) P. Dedecker, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2384.
(4) P. Dedecker, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1117.
(5) S. Eilenberg et S. MacLane, *Ann. Math.*, 48, 1947, p. 326-341.
(6) A. G. Kurosh, *The theory of groups*, chap. XII, Chelsea, New York, 1956.
(7) S. MacLane, *Homology*, chap. IV, Springer, Berlin, 1963.
(8) O. Schreier, *Monatsh. Math. Phys.*, 34, 1926, p. 165-180; *Abh. Math. Sem. Hamb.*, 4, 1926, p. 321-346.
(9) Le terme « noyau abstrait » de (5) ne correspond plus au sens actuel du mot « noyau ».

(*Institut de Mathématiques, 13, place Philippe-Lebon, Lille.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur une condition pour qu'une suite de formes soit une base de l'anneau des invariants d'un groupe.* Note (*) de M. **Jean Delsarte**, présentée par M. Henri Villat.

Désignons par (G) un groupe de transformations linéaires opérant dans (C_n). Supposons que l'anneau des polynomes invariants par (G) possède une base algébrique finie ne présentant pas de syzigie. Soient

$$u_1, \quad u_2, \quad \ldots, \quad u_k$$

les formes constituant cette base ($k \leq n$).

Supposons encore que l'une de ces formes au moins : u_1, soit une forme quadratique non dégénérée supposée réduite à la somme des carrés des coordonnées

$$u_1 = x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2.$$

Appliquons aux formes de la base la transformation faisant correspondre à chacune des coordonnées la dérivée partielle par rapport à cette coordonnée. On obtient ainsi k opérateurs différentiels à coefficients constants :

$$A_1, \quad A_2, \quad \ldots, \quad A_k,$$

qui sont invariants par le groupe (G). On a la

Proposition 1. — *Les opérateurs* $A_1, \ldots, A_k$ travaillent dans l'espace des orbites du groupe (G). *Ce qui signifie que l'application de ces opérateurs à une fonction analytique* F *ne dépendant des coordonnées que par l'intermédiaire des u, associe à chacun des opérateurs* A_i *un opérateur* A_i^*, *linéaire et dont les coefficients s'expriment par des polynomes en fonction des u.*

Cette proposition admet une réciproque partielle. Désignons toujours par $u_1, u_2, \ldots, u_n$, n formes dans (C^n) ne présentant aucune syzigie et dont la première est réduite à la somme des carrés des coordonnées.

Alors l'opérateur A_1 se réduit au laplacien. Appliquons le laplacien A_1 à une fonction analytique de $u_1, u_2, \ldots, u_n$, regardée comme fonction analytique des coordonnées. On obtient ainsi un opérateur différentiel linéaire du second ordre A_i^*. On a la

Proposition 2. — *Une condition suffisante pour qu'il existe un groupe* (G) *de transformations linéaires dans* (C^n), non réduit à l'identité et invariant toutes les formes u, *est que les coefficients de l'opérateur* A_1^* *soient des polynomes par rapport aux u.*

On notera que le groupe (G) est nécessairement fini.

(*) Séance du 11 mai 1964.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les mesures de Radon d'un groupe localement compact.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note complète la précédente. Les notations sont conservées. Nous nous proposons de démontrer :

Théorème. — *Dans tout groupe localement compact, abélien, non discret, il existe des Θ-mesures.*

Nous commençons par la démonstration des quelques lemmes.

Nous utiliserons les réalisations multiplicatives concrètes des groupes :

$$\mathbf{Z}(p^\infty) = \left\{ \exp\left[\frac{2\pi m}{p^n} i\right];\ m \text{ et } n \text{ entiers} \geq 1 \right\} \supset \mathbf{Z}(p^N) = \left\{ \exp\left[\frac{2\pi m}{p^n} i\right];\ 0 \leq n \leq N \right\}$$

et nous noterons par $G = [\mathbf{Z}(p^\infty)]^\wedge = \varprojlim_n \mathbf{Z}(p^n)$ et par

$$\chi_M = \exp\left[\frac{2\pi i}{p^M}\right] \in \mathbf{Z}(p^\infty) = \hat{G}.$$

Lemme 1. — *Soit* $\Omega = \prod_{n=1} \Omega_n$, *où* $\Omega_n = [0, 1, \ldots, p-1]$ $(n \geq 1)$ *un espace topologique compact; et soit* $\overset{N}{\underset{M}{\varpi}} : \Omega \to \prod_{j=M}^{N} \Omega_j$ *les projections canoniques* $(1 \leq M < N \leq \infty)$. *Alors il existe des identifications canoniques (comme ensembles) des* $\mathbf{Z}(p^N)$, *avec* $\prod_{j=1}^{N} \Omega_j$ *et de* G *avec* $\prod_{j=1}^{\infty} \Omega_j$ *telles que :*

(i) *Les homomorphismes canoniques* $\pi_N : G \to \mathbf{Z}(p^N)$ *s'identifient avec* $\overset{N}{\underset{1}{\varpi}}$;

(ii) *Si nous notons par* $\psi_M = \chi_M + \bar{\chi}_M \in \mathbf{C}_R(\Omega)$, *alors pour* $\omega', \omega'' \in \Omega$ *et* $M \geq N$, $\overset{\infty}{\underset{N+1}{\varpi}}(\omega') = \overset{\infty}{\underset{N+1}{\varpi}}(\omega'') \Rightarrow |\psi_M(\omega') - \psi_M(\omega'')| \leq 8\pi p^{N-M}$.

Il suffit d'observer que pour tout $\zeta_N \in \mathbf{Z}(p^N)$ il existe N entiers, bien déterminés : $0 \leq m_k = m_k^{(N)}(\zeta_N) \leq p-1$; $k = 1, 2, \ldots, N$ tels que $\zeta_N = \prod_{k=1}^{N} \exp[(2\pi m_k/p^k)\, i]$ et tels que si $\zeta_{N-1} = \zeta_N^p$ est l'image de ζ_N par l'homomorphisme canonique $\mathbf{Z}(p^N) \to \mathbf{Z}(p^{N-1})$ nous avons

$$m_k^{(N-1)}(\zeta_{N-1}) = m_{k+1}^{(N)}(\zeta_N) \qquad (k = 1, \ldots, N-1),$$

Nous utiliserons cette identification jusqu'à la fin, et nous noterons par $O \in \Omega$ le point qui correspond à l'identité de G.

Soit maintenant $\{K_n\}_{n=0}^{\infty}$ une suite des entiers satisfaisant les conditions : $K_{n+1} - K_n \geq n + 1$; $K_0 \geq 2$. Définissons alors pour $N \geq 1$ entier, $\varphi_N(\omega) = \psi_{K_N}(\omega^{(N)})$, où $\omega^{(N)}$ est défini par $\overset{K_{N-1}}{\underset{1}{\varpi}}(O) = \overset{K_{N-1}}{\underset{1}{\varpi}}(\omega^{(N)})$ et $\overset{\infty}{\underset{K_{N-1}+1}{\varpi}}(\omega) = \overset{\infty}{\underset{K_{N-1}+1}{\varpi}}(\omega^{(N)})$,

alors, compte tenu de (i) et (ii) et du fait que $h_G(\psi_N) = 0$ ($N \geq 1$), où h_G est la mesure normalisée de Haar de G, on voit que si $\theta_N = \varphi_N - h_G(\varphi_N)$ ($N \geq 1$), alors

(iii) $\|\theta_N - \psi_{K_N}\|_\infty \underset{N\to\infty}{=} O(p^{-N})$; (iv) $\int \theta_N \, dh_G = 0$, $n \geq 1$;

(v) $\overset{K_N}{\underset{K_{N-1}+1}{\varpi}}(\omega') = \overset{K_N}{\underset{K_{N-1}+1}{\varpi}}(\omega'') \Rightarrow \theta_N(\omega') = \theta_N(\omega'')$.

Soit maintenant une suite $\{\varepsilon_\nu\}_{\nu=1}^\infty$ de nombres réels tels que :

a. $0 \leq \varepsilon_\nu \leq 1/8$; $\varepsilon_\nu \underset{\nu\to\infty}{\longrightarrow} 0$; *b.* $\sum_{\nu=1}^\infty \varepsilon_\nu^\sigma = +\infty$ pour $\sigma \in (0, +\infty)$ $[\varepsilon_\nu^\sigma \geq 0]$.

Définissons alors pour $\sigma \in [1, +\infty)$ et N entiers ≥ 1,

$$\mu_{N,\sigma} = \prod_{\nu=1}^N [1 + \varepsilon_\nu^\sigma \psi_{K_\nu}] \, h_G \in M^+(G); \qquad \nu_{N,\sigma} = \prod_{\nu=1}^N [1 + \varepsilon_\nu^\sigma \theta_\nu] \, h_G \in M^+(G).$$

Nous avons $\|\mu_{N,\sigma}\| = \|\nu_{N,\sigma}\| = 1$; donc, compte tenu de (v) et du fait que pour $\chi \in \hat{G}$, $\hat{\mu}_{N,\sigma}(\chi)$ convergent pour $N \to \infty$, les limites $\mu_{N,\sigma} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} \mu_\sigma$ et $\nu_{N,\sigma} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} \nu_\sigma$ existent pour la topologie vague; et $\tilde{\mu}_\sigma = \mu_\sigma$. Et aussi en calculant la transformée de Fourier de μ_σ nous voyons que pour $\rho, \sigma \in [1, +\infty)$

$$(1) \qquad \hat{\mu}_\sigma(\chi) \underset{\chi\to\infty}{\longrightarrow} 0 \quad \text{et} \quad \mu_\rho \star \mu_\sigma = \mu_{\rho+\sigma}.$$

Observons maintenant que pour tout $t \in G$,

$$\Delta_N^{(\sigma)}(t) = \frac{\mu_\sigma\{\pi_{K_N}^{-1}[\pi_{K_N}(t)]\}}{\nu_\sigma\{\pi_{K_N}^{-1}[\pi_{K_N}(t)]\}} = \prod_{\nu=1}^N \frac{1 + \varepsilon_\nu^\sigma \psi_{K_\nu}(t)}{1 + \varepsilon_\nu^\sigma \theta_\nu(t)}$$

et ceci entraîne, compte tenu de (iii), que la dérivée de μ_σ par rapport à ν_σ, pour le réseau naturel de G associé à $\{K_n\}_{n=0}^\infty$, existe pour tout $t \in G$ et est donné par $\Delta^{(\sigma)}(t) = \lim_\nu \Delta_\nu^{(\sigma)}(t)$ uniformément en t.

Aussi, compte tenu de (iii), nous voyons que pour une constante $R > 0$,

$$(2) \quad \beta \leq \exp\left[-R\,8^{-\sigma}\sum_{n=1}^\infty p^{-n}\right] \leq \Delta^{(\sigma)}(t) \leq \exp\left[R\,8^{-\sigma}\sum_{n=1}^\infty p^{-n}\right] \leq \exp\left[R/8\sum_{n=1}^\infty p^{-n}\right] = \beta^{-1}$$

et ceci, et la convergence uniforme en t de $\Delta_\nu^{(\sigma)}(t)$, entraîne que [1] :

$$(3) \qquad \mu_\sigma \text{ et } \nu_\sigma \text{ sont équivalentes} \quad \text{et} \quad \|\mu_\sigma - \nu_\sigma\| \underset{\sigma\to\infty}{\longrightarrow} 0.$$

Nous allons maintenant introduire pour $\sigma > \rho \geq 1$ et tout n entier positif les fonctions de t suivantes :

$$\mathbf{Y}_n^{(\rho/\sigma)} = \mathbf{Y}_n^{(\rho/\sigma)}(t) = \log \frac{1 + \varepsilon_n^\rho \psi_{K_n}(t)}{1 + \varepsilon_n^\sigma \psi_{K_n}(t)}; \qquad \mathbf{Z}_n^{(\rho/\sigma)} = \mathbf{Z}_n^{(\rho/\sigma)}(t) = \log \frac{1 + \varepsilon_n^\rho \theta_n(t)}{1 + \varepsilon_n^\sigma \theta_n(t)}.$$

que nous considérerons comme des variables aléatoires par rapport à la mesure de probabilité ν_σ. Alors, compte tenu de (iv), de *a.* et du fait

....

que $\|\theta\|_\infty \leq 4$, nous voyons que :

$$(4)\qquad \mathbf{E}\mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}[\varepsilon_n^{\rho k} - \varepsilon_n^{\sigma k}]}{k} \int \theta^k \, d\nu_\sigma \underset{n \to \infty}{=} \mathrm{O}[\varepsilon_n^{2\rho}].$$

Aussi, compte tenu de (iii), il est facile de voir que

$$\| \mathbf{Y}_n^{[\rho/\sigma]} - \mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]} \|_\infty = \mathrm{O}[\varepsilon_n^\rho p^{-n}] \qquad \text{pour} \quad n \to \infty,$$

et de déduire, compte tenu de (2) ([1]), que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]})^2 = \mathbf{E}(\mathbf{Y}_n^{[\rho/\sigma]})^2 + \mathrm{O}[\varepsilon_n^\rho p^{-n}] \geq \beta \mu_\sigma \{(\mathbf{Y}_n^{[\rho/\sigma]})^2\} + \mathrm{O}[\varepsilon_n^\rho p^{-n}],$$

mais alors, puisque $\mathbf{Y}_n^{[\rho/\sigma]}(t) = \varepsilon_n^\rho \psi_{\mathrm{K}_n}(t) + \mathrm{o}[\varepsilon_n^\rho]$ pour $n \to \infty$ uniformément en t et $\mu_\sigma(\psi_{\mathrm{M}}^2) = 2 + \mathrm{o}(1)$ pour $\mathrm{M} \to \infty$, nous avons

$$(5)\qquad \mathbf{E}(\mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]})^2 \geq [2\beta + \mathrm{o}(1)]\, \varepsilon_n^{2\rho} + \mathrm{O}[\varepsilon_n^\rho p^{-n}].$$

Donc finalement en combinant (4) et (5), nous obtenons que

$$(6)\qquad \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^2(\mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]}) = +\infty.$$

Mais puisque $\{\mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]}\}_{n=1}^{\infty}$ sont des variables aléatoires indépendantes, uniformément bornées, en observant que la dérivée inférieure de ν_ρ par rapport à ν_σ pour un réseau naturel de G est donnée par

$$\underline{\lim}_{\mathrm{N}} \prod_{\nu=1}^{\mathrm{N}} [1 + \varepsilon_\nu^\rho \theta_\nu(t)][1 + \varepsilon_\nu^\sigma \theta_\nu(t)]^{-1},$$

nous voyons que nous nous trouvons dans la même situation que dans notre Note précédente ([2]). Donc, en utilisant l'analogue du lemme 2 et du lemme 3 ([2]) et l'inégalité de Kolmogorov, nous obtenons :

$$(7)\qquad (6) \Rightarrow \overline{\lim_{\mathrm{N}}} \left| \sum_{n=1}^{\mathrm{N}} \mathbf{Z}_n^{[\rho/\sigma]} \right| = +\infty \text{ p. p. } \nu_\sigma \Rightarrow \nu_\rho \perp \nu_\sigma \qquad \text{pour} \quad \rho \neq \sigma.$$

Lemme 2 :

$$\rho_1, \rho_2 \in [1, +\infty) \quad \textit{et} \quad \rho_1 \neq \rho_2 \Rightarrow \mu_{\rho_1} \perp \mu_{\rho_2}.$$

En particulier, μ_1 *est une* Θ*-mesure.*

Ceci est une conséquence de (1) de (3) et de (7).

Démonstration du théorème. — Compte tenu du lemme 1 de la Note précédente ([2]), du résultat de Rudin ([3]) et des théorèmes de structure classiques ([4]), il suffit de démontrer le théorème pour G compact et totalement discontinu. Mais alors un lemme de Prüffer ([5]) nous affirme que si $\hat{\mathrm{G}}$ ne contient aucun sous-groupe $\mathrm{H} \cong \mathbf{Z}(p_0^\infty)$, alors $\hat{\mathrm{G}} \supset \mathrm{K} \cong \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{Z}(p_n)$, où p_n

sont des nombres premiers. Donc, le lemme 1 et le théorème de la Note précédente (2) et le lemme 2 ci-dessus terminent la démonstration.

Voici une application de nos méthodes :

THÉORÈME. — *Soit* G, *un groupe compact, abélien, non discret, alors les seules fonctions complexes, définies dans* [— 1, 1], *qui opèrent dans* $B_0(\hat{G})$, *algèbre de transformées de Fourier de* M_0 (G), *sont celles qui coïncident dans un voisinage de* 0 *avec une fonction entière.*

La démonstration va paraître ultérieurement.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) M. A. MUNROE, *Introduction to measure and Integration*, Sec. 43.

(2) N. TH. VAROPOULOS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3805.

(3) W. RUDIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 199-201.

(4) W. RUDIN, *Fourier analysis on groups*, 2.4 et 6.9.4 (*c*).

(5) A. G. KUROSH, *The Theory of Groups*, I, § 25, p. 180-181.

(*Trinity College, Cambridge G.B., Faculté d'Orsay, Département de Mathématique* et *Fondation Hellénique, Cité Universitaire, Paris*, 14e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Commutativité des procédés d'interpolation « réel » et « complexe »; applications.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard** transmise par M. Jean Leray.

Comparaison entre divers espaces construits à l'aide des méthodes d'interpolation réelles et complexes à partir de quatre espaces de Banach. Déduction de nouveaux théorèmes d'interpolation dans les espaces de Sobolev d'exposants fractionnaires.

1. Soient A_0 et A_1 deux espaces de Banach, continûment plongés dans un même espace $\mathcal{A}$. On désigne par $S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$ l'espace décrit par $a = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\,dt$ lorsque u parcourt $W(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$, i. e. varie en satisfaisant à :

(I) $e^{\xi_0 t} u(t) \in L^{p_0}(A_0)$, $e^{\xi_1 t} u(t) \in L^{p_1}(A_1)$ $(1 \leqq p_i \leqq +\infty,\ i = 0, 1;\ \xi_0 > 0,\ \xi_1 < 0)$.

C'est un espace de Banach de la famille des espaces de moyennes ou « espaces d'interpolation réels » [1] pour la norme

$$\| a \|_S = \inf\left(\| e^{\xi_0 t} u(t) \|_{L^{p_0}(A_0)}^{1-\theta} \| e^{\xi_1 t} u(t) \|_{L^{p_1}(A_1)}^{\theta}\right), \qquad \theta = \frac{\xi_0}{\xi_0 - \xi_1},$$

le inf étant pris par rapport aux $u \in W(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$ telles que $a = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\,dt$. Nous noterons $(A_0, A_1)_{\theta, p}$ l'espace $S(p, \theta, A_0; p, \theta - 1, A_1)$ qui d'après [2] coïncide avec $S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$ (avec normes équivalentes) pour $1/p = (1-\theta)/p_0 + \theta/p_1$. On désigne par $[A_0, A_1]_\theta$ l'espace décrit par $f(\theta)$ lorsque f parcourt $\mathcal{F}(p_0, p_1; A_0, A_1)$, i. e. varie en étant assujettie aux conditions :

(II′) f est continue et bornée dans $0 \leqq \operatorname{Re}\zeta \leqq 1$ et holomorphe dans $0 < \operatorname{Re}\zeta < 1$ à valeurs dans $\mathcal{A}$.

(II″) $f(it) \in L^{p_0}(A_0)$, $f(1 + it) \in L^{p_1}(A_1)$ $(1 \leqq p_i \leqq +\infty)$.

C'est un espace de Banach dit « espace d'interpolation complexe » [(3), (4)] pour l'une quelconque des normes (équivalentes)

$$a \to \inf\left(\| f(it) \|_{L^{p_0}(A_0)}^{1-\theta} \| f(1+it) \|_{L^{p_1}(A_1)}^{\theta}\right),$$

le inf. étant pris par rapport aux $f \in \mathcal{F}(p_0, p_1; A_0, A_1)$ telles que $a = f(\theta)$. Tous les espaces introduits ici ont la propriété d'interpolation des applications linéaires [(1), (3), (4)].

2. Étant donné *quatre* espaces de Banach A_0, A_1, B_0, B_1 continûment plongés dans $\mathcal{A}$, on se propose de comparer les espaces d'interpolation (réels ou complexes) entre $(A_0, B_0)_{\xi_0, p_0}$ et $(A_1, B_1)_{\xi_1, p_1}$ aux espaces d'interpolation entre $[A_0, A_1]_\theta$ et $[B_0, B_1]_\theta$ [ou $(A_0, A_1)_{\theta, q}$ et $(B_0, B_1)_{\theta, q}$] pour des valeurs correctes des divers paramètres. Ceci a déjà été fait dans [(1), (3), (5)] lorsque $A_0 = A_1$ et $B_0 = B_1$, i. e. dans le cas de *deux* espaces.

Nous ferons l'hypothèse suivante (⁶) :

(H) *Il existe une application linéaire continue* R : $a \to u(t)$ *de* $\mathcal{A}$ *dans* $C(]0, +\infty[; \mathcal{A})$ *qui applique continûment*

$$S(p_i, \xi_i, A_i; p_i, \eta_i, B_i) = S_i \quad dans \quad W(p_i, \xi_i, A_i; p_i, \eta_i, B_i) = W_i \qquad (i = 0, 1)$$

et telle que $a = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\,dt$ *pour* $u = Ra,\ a \in \mathcal{A}$.

Théorème I. — *Sous l'hypothèse* (H) *nous avons l'inclusion*

$$[S_0, S_1]_\theta \subset S(p_\theta, \xi_\theta, [A_0, A_1]_\theta; p_\theta, \eta_\theta, [B_0, B_1]_\theta),$$

avec

$$\frac{1}{p_\theta} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}, \qquad \xi_\theta = (1-\theta)\,\xi_0 + \theta\xi_1, \qquad \eta_\theta = (1-\theta)\,\eta_0 + \theta\eta_1,$$

l'injection étant continue.

Principe de la démonstration. — Pour $a \in [S_0, S_1]_\theta$ fixé, soit

$$f \in \mathcal{F}(p_0, p_1; S_0 S_1) \qquad \text{telle que} \quad f(0) = a;$$

$g = Rf$ est une fonction de deux variables $g(\zeta, t)$, $0 \leq \mathrm{Re}\,\zeta \leq 1$, $t \in \mathbf{R}$ telle que $a = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\theta, t)\,dt$ et qui grâce à (H) est élément de $\mathcal{F}(p_0, p_1; W_0, W_1)$, i. e. (entre autres) :

$$I_1 = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \| e^{\xi_0 t} g(is, t) \|_{A_0}^{p_0}\, dt\, ds \right\}^{\frac{1}{p_0}} < +\infty,$$

$$I_2 = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \| e^{\xi_1 t} g(1 + is, t) \|_{A_1}^{p_1}\, dt\, ds \right\}^{\frac{1}{p_1}} < +\infty.$$

Donc, pour presque tout t fixé $g(\zeta, t)$ est dans $\mathcal{F}(p_0, p_1; A_0, A_1)$ et

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \| e^{\xi_\theta t} g(\theta, t) \|_{[A_0, A_1]_\theta}^{p_\theta}\, dt \right)^{\frac{1}{p_\theta}} \leq \mathrm{Cte}\, I_1^{1-\theta} I_2^{\theta} < +\infty.$$

De manière analogue on vérifie que $e^{\eta_\theta t} g(\theta, t) \in L^{p_\theta}([B_0, B_1]_\theta)$, d'où

$$a \in S(p_\theta, \xi_\theta, [A_0, A_1]_\theta; p_\theta, \eta_\theta, [B_0, B_1]_\theta).$$

Théorème II. — *Sous l'hypothèse* (H) *on a l'inclusion*

$$(S_0, S_1)_{\theta, q} \subset S(p_\theta, \xi_\theta, (A_0, A_1)_{\theta, q}; p_\theta, \eta_\theta, (B_0, B_1)_{\theta, q}),$$

avec

$$\frac{1}{p_\theta} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}, \qquad \xi_\theta = (1-\theta)\,\xi_0 + \theta\xi_1, \qquad \eta_\theta = (1-\theta)\,\eta_0 + \theta\eta_1, \quad pour\ q \leq p_\theta,$$

l'injection étant continue.

. ...

Démonstration analogue.

3. D'après ([1]), (H) a lieu en particulier lorsque l'hypothèse suivante est vérifiée :

(S. G.) *Il existe un semi-groupe continu d'opérateurs dans* $B_0 + B_1$: $t \to G(t)\,(\mathbf{R}_+ \to \mathcal{L}(B_0 + B_1))$ *dont la restriction à* B_i *est un semi-groupe continu d'opérateurs dans* B_i, *de générateur infinitésimal* Λ_i *et* $A_i = D(\Lambda_i^n)$ $(i = 0, 1)$ *pour un entier* n ([7]).

Théorème III. — *Sous l'hypothèse* (S. G.) *et si de plus* B_0 *et* B_1 *sont réflexifs,* $B_0 \cap {}_1B$ *étant dense dans* B_i, $(i = 0, 1)$, *on a les identités (avec normes équivalentes) :*

$$[(D(\Lambda_0^n), B_0)_{\xi_0, p_0}, (D(\Lambda_1^n), B_1)_{\xi_1, p_1}]_\theta = ([D(\Lambda_0^n), D(\Lambda_1^n)]_\theta, [B_0, B_1]_\theta)_{\xi_\theta, p_\theta},$$
$$[(D(\Lambda_0^n), B_0)_{\xi_0, p_0}, (D(\Lambda_1^n), B_1)_{\xi_1, p_1})_{\theta, p_\theta} = ((D(\Lambda_0^n), D(\Lambda_1^n))_{\theta, p_\theta}, (B_0, B_1)_{\theta, p_\theta})_{\xi_\theta, p_\theta},$$

pour

$$1 < p_i \leqq +\infty \quad (i = 0, 1), \qquad \frac{1}{p_\theta} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}, \qquad \xi_\theta = (1-\theta)\,\xi_0 + \theta\xi_1.$$

Une inclusion résulte des théorèmes I et II; l'inclusion inverse suit par dualité utilisant [([1]), ([3])].

4. Prenons

$$A_i = W_{p_i}^k(\mathbf{R}^m) = W_{p_i}^k, \qquad B_i = W_{p_i}^{-k} \qquad (1 < p_i < +\infty,\ i = 0, 1).$$

Par définition, $(W_{p_i}^k, W_{p_i}^{-k})_{\xi_i, q_i} = B_{p_i, q_i}^{k - 2k\xi_i}$, [$B_{p,p}^r$ est l'espace $B_p^{(r)}$ de ([8]) et $B_{p,+\infty}^r$ est l'espace $H_p^{(r)}$ de ([9])]. L'application du théorème III donne les identités

$$[B_{p_0, q_0}^{r_0}, B_{p_1, q_1}^{r_1}]_\theta = B_{p_\theta, q_\theta}^{r_\theta},$$
$$S(p_0, \theta, B_{p_0, p_0}^{r_0}; p_1, \theta - 1, B_{p_1, p_1}^{r_1}) = B_{p_\theta, p_\theta}^{r_\theta},$$

pour

$$1 < p_i < +\infty, \quad 1 < q_i \leqq +\infty \qquad (i = 0, 1)$$

avec

$$r_\theta = (1-\theta)\,r_0 + \theta r_1, \qquad \frac{1}{p_\theta} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}, \qquad \frac{1}{q_\theta} = \frac{1-\theta}{q_0} + \frac{\theta}{q_1}.$$

Jusqu'à présent ces résultats n'étaient connus que pour $p_0 = p_1$ [([1]), ([5])].

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) Lions-Peetre, *Publ. Math. I. H. E. S.*, n° 19, Paris, 1964.

([2]) Peetre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1424.

([3]) Calderon, Note de Varsovie, article détaillé à paraître.

([4]) Lions, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1851.

([5]) Lions, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 855.

([6]) i. e. il existe un relèvement linéaire continu commun aux deux espaces

$$S(p_i, \xi_i\, A_i; p_i, \eta_i, B_i) \qquad (i = 0, 1).$$

([7]) Avec $\xi_i - \eta_i = n$. On peut aussi faire l'hypothèse analogue avec une famille finie de semi-groupes continus commutatifs.

([8]) Besov, *Troudi Steklov*, 60, 1961, p. 42-81.

([9]) Nikol'skiĭ, *Uspehi Mat. Nauk*, 16, 1961, p. 63-114.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Extensions à courbure nulle d'une connexion.* Note (*) de M. **Daniel Lehmann**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Rôle universel d'une certaine extension à courbure nulle de la connexion canonique d'un espace homogène réductif. Théorèmes d'existence des extensions à courbure nulle de toute connexion à groupe d'holonomie compact.

1. Définitions.

a. Soit H un sous-groupe de Lie d'un groupe de Lie G (algèbres de Lie notées H et G). Supposons qu'il existe un supplémentaire $\mathfrak{M}$ de H dans G tel que $\mathrm{ad}(\mathrm{H})\,\mathfrak{M} \subset \mathfrak{M}$. Soit $\mathrm{P} \to \mathrm{V}$ un H-fibré principal différentiable muni d'une forme de connexion ω.

On appellera « G-extension à courbure nulle de (P, ω) relativement à $\mathfrak{M}$ » une forme de connexion $\tilde{\omega}$ à courbure nulle sur le G-fibré principal $\tilde{\mathrm{P}} \to \mathrm{V}$ obtenu à partir de P par extension du groupe structural, telle que $\omega = (\tilde{\omega} \mid \mathrm{P})_H$ (projection sur H parallèlement à $\mathfrak{M}$ de la forme induite sur P par $\tilde{\omega}$).

Lemme 1. — Soit $\tilde{\omega}$ une telle extension, et $\mathrm{P}l$ la 1-forme sur P à valeurs dans $\mathfrak{M}$ égale à $(\tilde{\omega} \mid \mathrm{P})_{\mathfrak{M}}$.

L'application $\tilde{\omega} \to \mathrm{P}l$, *ainsi définie, est une correspondance biunivoque de l'ensemble des* G-*extensions* $\tilde{\omega}$ *à courbure nulle de* (P, ω) *relativement à* $\mathfrak{M}$, *sur l'ensemble des* 1-*formes* $\mathrm{P}l$ *sur* P *à valeurs dans* $\mathfrak{M}$ *vérifiant :*

(i) $\mathrm{P}l(d\xi) = 0, \quad \forall\, d\xi$ vertical;

(ii) $\mathrm{P}l(d\xi.h) = \mathrm{ad}(h^{-1}).\mathrm{P}l(d\xi), \quad \forall\, d\xi \in \mathrm{T}(\mathrm{P}), \quad \forall\, h \in \mathrm{H}$;

(iii) $d(\omega + \mathrm{P}l) + [\omega + \mathrm{P}l, \omega + \mathrm{P}l] = 0$.

Par abus de langage, c'est parfois $\mathrm{P}l$ qu'on appellera la G-extension à courbure nulle de (P, ω).

b. Soit $\mathrm{E} \to \mathrm{V}$ un fibré vectoriel réel différentiable muni d'une loi de dérivation covariante D.

On appellera « m-extension vectorielle à courbure nulle de (E, D) » les données $(\tilde{\mathrm{E}}, \mathrm{N}, \tilde{\mathrm{D}})$:

— d'un fibré vectoriel réel différentiable $\tilde{\mathrm{E}}$ de fibre type $\mathbf{R}^m$ admettant E comme sous-fibré vectoriel;

— d'un sous-fibré vectoriel différentiable N de $\tilde{\mathrm{E}}$, tel que $\tilde{\mathrm{E}}$ soit somme de Whitney de E et N (projections de $\tilde{\mathrm{E}}$ sur E et N notées p_{E} et p_{N});

— d'une loi de dérivation covariante à courbure nulle $\tilde{\mathrm{D}}$ sur $\tilde{\mathrm{E}}$ telle que $\mathrm{D}_{\mathrm{X}}\sigma = p_{\mathrm{E}}(\tilde{\mathrm{D}}_{\mathrm{X}}\sigma)$ pour tout vecteur X tangent à V et pour toute section σ de E (donc de $\tilde{\mathrm{E}}$).

c. Soient P et P_1 deux H-fibrés principaux munis de connexions ω et ω_1. On appellera « morphisme de (P, ω) dans (P_1, ω_1) » tout morphisme φ de H-fibrés principaux tel que $\omega = \omega_1.\varphi$

2. EXTENSION NATURELLE A COURBURE NULLE D'UN ESPACE HOMOGÈNE RÉDUCTIF MUNI DE SA CONNEXION CANONIQUE. RÔLE UNIVERSEL. — Dans ce paragraphe, choisissons $\mathfrak{M}$ une fois pour toutes tel que

$$G = H \oplus \mathfrak{M} \quad \text{et} \quad \text{ad}(H)\,\mathfrak{M} \subset \mathfrak{M}.$$

Soit P_0 le H-fibré principal $G \to G/H$ et soit ω_0 sa forme de connexion canonique

$$\omega_0(dg) = (\overset{-1}{g}\, dg)_H.$$

De l'équation de Maurer-Cartan, on déduit immédiatement le

LEMME 2. — *La* 1-*forme* Pl_0 *sur* P_0, *à valeurs dans* $\mathfrak{M}$, *définie par*

$$Pl_0(dg) = (\overset{-1}{g}\, dg)_{\mathfrak{M}},$$

est une G-*extension à courbure nulle de* (P_0, ω_0).

Remarque. — Le G-fibré $\tilde{P}_0 \to G/H$ obtenu à partir de P_0 par extension du groupe structural, est trivial.

Soit $P \to V$ un H-fibré principal muni d'une forme de connexion ω. Tout morphisme φ de (P, ω) dans (P_0, ω_0) induit, par image réciproque de Pl_0, une G-extension à courbure nulle de (P, ω). On a, réciproquement, le

THÉORÈME 1. — *Si* V *est simplement connexe, toute* G-*extension à courbure nulle de* (P, ω) *est l'image réciproque de* Pl_0 *par un certain morphisme* φ *de* (P, ω) *dans* (P_0, ω_0).

Ce théorème est un corollaire des théorèmes 4 (p. 56) et 6 (p. 58) de [1].

3. EXISTENCE LOCALE D'UNE G-EXTENSION A COURBURE NULLE DE TOUTE CONNEXION SUR UN FIBRÉ A GROUPE STRUCTURAL COMPACT, POUR G ASSEZ GRAND. — Soit $P \to V$ un H-fibré principal différentiable (avec $\dim V \leq n$), et soit H un groupe de Lie compact. A un isomorphisme près, on peut supposer que H est sous-groupe fermé d'un groupe orthogonal $O(k)$. Posons $m = 2(2n+1)k^3$. Identifions $O(k)$ et $O(m-k)$ à des sous-groupes de $O(k) \times O(m-k)$ et $O(k) \times O(m-k)$ à un sous-groupe de $O(m)$. Soit $\mathfrak{N}$ le supplémentaire orthogonal de $O(k) \oplus O(m-k)$ dans $O(m)$ pour la forme de Killing de $O(m)$. Soit $\mathfrak{M}'$ un supplémentaire de H dans $O(k)$ tel que $\text{ad}(H)\,\mathfrak{M}' \subset \mathfrak{M}'$.

Soit G un groupe de Lie admettant $O(m)$ comme sous-groupe de Lie, et soit $\mathfrak{M}''$ un supplémentaire de $O(m)$ dans G tel que $\text{ad}(O(m))\,\mathfrak{M}'' \subset \mathfrak{M}''$. Posons

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}' \oplus O(m-k) \oplus \mathfrak{N} \oplus \mathfrak{M}''.$$

THÉORÈME 2. — *Pour toute forme de connexion* ω *sur le* H-*fibré principal* $P \to V$, *et pour tout point* x *de* V, *il existe un voisinage* V_x *de* x *dans* V, *tel que* $(P \mid V_x, \omega)$ *admette une* G-*extension à courbure nulle relativement à* $\mathfrak{M}$.

On se ramène aisément au cas où $H = O(k)$ et $G = O(m)$, ce que nous supposerons désormais. Soit $V(m, k)$ le fibré universel

$$\frac{O(m)}{O(m-k)} \xrightarrow{\pi} \frac{O(m)}{O(k) \times O(m-k)}$$

constitué par la variété de Stiefel des k-repères orthonormés de $\mathbf{R}^m$ au-dessus de la grassmannienne $G(m, k)$ des k-plans de $\mathbf{R}^m$ [*cf.* ([2])]. Soit γ_0 la connexion universelle sur $V(m, k)$ définie dans ([3]) par Narasimham et Ramanan. D'après ces auteurs, il existe, pour tout point x de V, un voisinage V'_x de x dans V et un morphisme Φ_x de $(P \mid V'_x, \omega)$ dans $(V(m, k), \gamma_0)$. Soit P_0 le $O(k)$-fibré $O(m) \to O(m)/O(k)$ muni de sa connexion canonique ω_0 [relative au supplémentaire $\mathcal{O}(m-k) \oplus \mathcal{N}$ de $\mathcal{O}(k)$ dans $\mathcal{O}(m)$]. Tout revient à démontrer le

LEMME 3. — *Pour tout point y de $G(m, k)$, il existe un voisinage G_y de y dans $G(m, k)$ et un morphisme S de $(V(m, k) \mid G_y, \gamma_0)$ dans (P_0, ω_0).*

Soit F le morphisme naturel de $O(k)$-fibrés de P_0 dans $V(m, k)$:

$$O(m) \xrightarrow{F} \frac{O(m)}{O(m-k)}.$$

Puisque le $O(m-k)$-fibré principal

$$\frac{O(m)}{O(k)} \xrightarrow{f} \frac{O(m)}{O(k) \times O(m-k)}$$

est localement trivial, il existe un voisinage G_y de y dans $G(m, k)$ et une section s de ce fibré au-dessus de G_y.

Soit alors S l'application de $V(m, k) \mid G_y$ dans $O(m)$ qui, à tout k-repère orthonormé ξ de $\mathbf{R}^m$ engendrant un k-plan $\Pi(\xi) \in G_y$, associe le m-repère orthonormé obtenu en complétant ξ par le $(m-k)$-repère $s(\Pi(\xi))$. Cette application S est un morphisme de $O(k)$-fibrés principaux, et $F \circ S$ est l'injection naturelle de $V(m, k) \mid G_y$ dans $V(m, k)$. Pour que la restriction de γ_0 à $V(m, k) \mid G_y$ soit l'image réciproque de ω_0 par S, il est donc suffisant que ω_0 soit l'image réciproque de γ_0 par F, ce qui est à peu près évident quand on regarde la définition de γ_0.

COROLLAIRE. — *Soient* V *une variété différentiable de dimension* $\leq n$, H *un sous-groupe fermé de* $O(k)$ *et* α *une* 1-*forme sur* V *à valeurs dans* H. *Pour tout point* x *de* V, *il existe un voisinage* V_x *de* x *dans* V *et une fonction différentiable* $f : V_x \to O(m)$ (avec $m = 2(2n+1)k^3$), *tels que la restriction de* α *à* V_x *soit égale à la projection* $(f^{-1}\, df)_H$ *de* $f^{-1}\, df$ *sur* H *parallèlement à* $\mathcal{M}' \oplus \mathcal{O}(m-k) \oplus \mathcal{N}$.

4. CONDITIONS GLOBALES D'EXISTENCE D'UNE G-EXTENSION A COURBURE NULLE, DANS LE CAS ANALYTIQUE. — Supposons les données (P, V, ω) analytiques. On a le

THÉORÈME 3. — *Pour que* (P, ω) *admette une* G-*extension analytique à courbure nulle, il suffit que les deux conditions suivantes soient réalisées :*

a. Tout point x *de* V *possède un voisinage* V_x *tel que* $(P \mid V_x, \omega)$ *admette une* G-*extension analytique à courbure nulle;*

b. Le G-*fibré* $\tilde{P} \to V$, *obtenu à partir de* P *par extension du groupe structural, est trivial.*

La démonstration se fait par un raisonnement classique sur les prolongements analytiques.

....

Remarques. — 1° La condition *a* est évidemment nécessaire, y compris dans le cas différentiable. La condition *b* l'est aussi lorsque V est simplement connexe.

2° Si (P, V, ω) sont analytiques, les G-extensions locales à courbure nulle, dont le théorème 2 affirme l'existence, peuvent être choisies analytiques, car le morphisme local Φ_x construit dans ([3]) est alors analytique. Il n'en est plus de même du morphisme global Φ de P dans $V(2k^3(n+1)(2n+1), k)$, construit dans ([3]) à l'aide d'une partition différentiable de l'unité.

COROLLAIRE. — *Soit* V *une variété analytique de dimension* $\leq n$, H *un sous-groupe fermé de* $O(k)$, *et* α *une* 1*-forme analytique sur* V *à valeurs dans H. Il existe alors une fonction analytique* $f : V \to O(m)$ [*où* $m = 2(2n+1)k^3$] *telle que* $\alpha = (f^{-1}\,df)_H$ (*projection parallèlement à* $\mathfrak{M}' \oplus O(m-k) \oplus \mathfrak{N}$).

5. EXISTENCE GLOBALE D'UNE EXTENSION VECTORIELLE A COURBURE NULLE DE TOUTE DÉRIVATION COVARIANTE A GROUPE D'HOLONOMIE COMPACT. — Soit $E \to V$ un fibré vectoriel différentiable de fibre type $\mathbf{R}^k$, et D la loi de dérivation covariante d'une connexion sur E.

THÉORÈME 4. — *Si le groupe d'holonomie de* D *est compact, et si* $\dim V \leq n$, *il existe une m-extension vectorielle à courbure nulle de* (E, D), *avec* $m = 2(n+1)(2n+1)k^3$.

Puisque le groupe d'holonomie est compact, donc isomorphe à un sous-groupe de $O(k)$, on peut — d'après ([3]) — se ramener au cas où E est le fibré vectoriel universel $E(m, k) \to G(m, k)$ [modelé sur $V(m, k)$ de fibre type $\mathbf{R}^k$] et où D est la loi de dérivation D^0 sur $E(m, k)$ associée à la connexion universelle γ_0.

Soit λ l'isomorphisme $G(m, k) \to G(m, m-k)$ qui, à tout k-plan, associe son supplémentaire orthogonal dans $\mathbf{R}^m$. Le fibré vectoriel trivial $\tilde{E}_m = G(m, k) \times \mathbf{R}^m$, de base $G(m, k)$, est somme de Whitney de $E(m, k)$ et de l'image réciproque N_{m-k} de $E(m, m-k)$ par λ. Soit $\tilde{D}^0$ la dérivation covariante canonique à courbure nulle de $\tilde{E}^m$. On est ramené à démontrer

LEMME 4. — $(\tilde{E}_m, N_{m-k}, \tilde{D}^0)$ *est une m-extension vectorielle à courbure nulle de* $(E(m, k), D^0)$.

Ce lemme est une conséquence du lemme 3 ci-dessus, ainsi que des théorèmes 2 et 3 de ([4]) (partie I, § B).

Remarque. — Cette démonstration du théorème 4 ne permet pas d'affirmer, dans le cas de données (E, D) analytiques, l'existence d'une m-extension analytique à courbure nulle de (E, D).

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. L. KOSZUL, *Lecture on fibre bundles and differential Geometry* (*Tata Institute of Fundamental Research*, Bombay, 1960).

(2) L'idée d'utiliser le fibré universel dans la démonstration du théorème 2 m'a été suggérée par M. Ngo Van Qué.

(3) NARASIMHAN et RAMANAN, *Amer. J. Math.*, 83, 1961, p. 563.

(4) D. LEHMANN, *Géométrie du plongement* (partie I, § B) (*Cahiers du Séminaire Ehresmann*, 6, 1964, Paris; à paraître).

(79, *rue Brillat-Savarin, Paris*, 13e.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Sur une généralisation de la méthode de Bairstow*. Note (*) de M. **René Dussaud**, transmise par M. Léopold Escande.

On considère le polynome

$$P_n(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n \qquad [P_n(x) \in R(x) \text{ ou } C(x)].$$

La méthode de Bairstow consiste à diviser $P_n(x)$ par le facteur quadratique $x^2 - ux - v$

$$(1) \qquad P_n(x) = (x^2 - ux - v)\,(A_0^0 x^{n-2} + A_1^0 x^{n-3} + \ldots + A_{n-2}^0) + A_{n-1}^0 x + A_n^1.$$

Les coefficients $A_0^0, A_1^0, \ldots, A_{n-2}^0, A_{n-1}^0, A_n^1$ sont donnés par la suite

$$(I) \qquad \begin{cases} A_0^0 = a_0, \quad A_1^0 = a_1 + uA_0^0, \quad A_2^0 = a_2 + uA_1^0 + vA_0^0; \quad \ldots; \\ A_p^0 = a_p + uA_{p-1}^0, + v\,A_{p-2}^0; \\ A_{n-1}^0 = a_{n-1} + uA_{n-2}^0 + vA_{n-3}^0, \quad A_n^1 = a_n + vA_{n-2}^0. \end{cases}$$

Le calcul avec machines électroniques s'effectue plus commodément à partir de

$$A_{n-1}^0 x + A_n^1 = b_{n-1}(x - u) + b_n \quad \Rightarrow \quad b_n = A_{n-1} + u b_{n-1};\ b_{n-1} = A_{n-1}^0,$$

ce qui assure à la formule donnant A_n^1 la même forme que les précédentes :

$$A_n^1 = a_n + vA_{n-2}^0 \quad \Rightarrow \quad b_n = a_n + u b_{n-1} + vA_{n-2}^0.$$

En introduisant une division euclidienne généralisée de $P_n(x)$ par $x^2 - ux - v$ jusqu'à l'ordre j :

$$P_n(x) = (x^2 - ux - v)\,(A_0^0 x^{n-2} + A_1^0 x^{n-3} + \ldots + A_{j+1}^0 x^{n-j-3}) + A_{j+2}^0 x^{n-j-2} + A_{j+3}^1 x^{n-j-3} + a_{j+4} x^{n-j-4} + \ldots + a_n.$$

on justifie les formules de récurrence :

$$\begin{matrix} A_{j+2}^0 = uA_{j+1}^0 + A_{j+2}^1 \\ A_{j+3}^1 = vA_{j+1}^0 + a_{j+3} \end{matrix} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{Vmatrix} A_{j+2}^0 \\ A_{j+3}^1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} u & 1 \\ v & 0 \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} A_{j+1}^0 \\ A_{j+2}^1 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 0 \\ a_{j+3} \end{Vmatrix},$$

ce qui nous amène à introduire les vecteurs $\vec{R}_k$, $\vec{r}_k$ et la matrice m de Frobénius

$$\vec{R}_k = \begin{Vmatrix} A_{k-1}^0 \\ A_k^1 \end{Vmatrix}, \qquad \vec{r}_k = \begin{Vmatrix} 0 \\ a_k \end{Vmatrix}, \qquad \vec{m} = \begin{Vmatrix} u & 1 \\ v & 0 \end{Vmatrix}$$

et l'on peut donner au reste de la division complète traduite par (1) la forme vectorielle :

$$\vec{R}_n = m^n \vec{r}_0 + m^{n-1} \vec{r}_1 + \ldots + m^{n-p} \vec{r}_p + \ldots + m \vec{r}_{n-1} + \vec{r}_n.$$

Les dérivées partielles des fonctions de u et v, $A^0_{n-1}(u, v)$, $A^1_n(u, v)$ vérifient

$$\left\| \begin{matrix} \frac{\partial A^0_{k-1}}{\partial u} \\ \frac{\partial A^1_k}{\partial u} \end{matrix} \right\| = m \left\| \begin{matrix} \frac{\partial A^0_{k-1}}{\partial v} \\ \frac{\partial A^1_k}{\partial v} \end{matrix} \right\| \Leftrightarrow \left\| \begin{matrix} \frac{\partial A^0_{k-1}}{\partial v} \\ \frac{\partial A^1_k}{\partial v} \end{matrix} \right\| = m^{-1} \left\| \begin{matrix} \frac{\partial A^0_{k-1}}{\partial u} \\ \frac{\partial A^1_k}{\partial u} \end{matrix} \right\|,$$

car nous supposons m régulière, c'est-à-dire $v \neq 0$, ce qui est loisible, le polynome $P_n(x)$ étant débarrassé au préalable de ses racines nulles s'il y a lieu.

On obtient donc les dérivées partielles de $A^0_{n-1}(u, v)$ et $A^1_n(u, v)$ par rapport à v dès qu'on connaît les dérivées partielles de ces deux fonctions par rapport à u. Or ces dernières sont données par une suite analogue à (I). On applique enfin la méthode de Raphson-Newton aux équations $A^0_{n-1}(u, v) = 0$ et $A^1_n(u, v) = 0$ ou, ce qui est équivalent, aux équations

$$b_{n-1}(u, v) = 0 \quad \text{et} \quad b_n(u, v) = 0.$$

On peut montrer que la méthode de Bairstow s'applique à la recherche d'un facteur de degré p

$$g_p(x) = x^p - B_1 x^{p-1} - B_2 x^{p-2} - \ldots - B_p$$

et que cette méthode présente les mêmes avantages que lors de la décomposition quadratique. On obtient, en effet, à la fois les coefficients de $g_p(x)$ et les coefficients du quotient.

Considérons l'identité

$$(2) \quad P_{(x)} = (x^p - B_1 x^{p-1} - B_2 x^{p-2} - \ldots - B_p)(A^0_0 x^{n-p} + A^0_1 x^{n-p-1} + \ldots + A^0_{n-p}) + A^0_{n-p+1} x^{p-1} + A^1_{n-p+2} x^{p-2} + \ldots + A^{p-1}_n.$$

On introduit d'abord comme ci-dessus une division euclidienne généralisée, ce qui conduit à considérer les vecteurs et matrices :

$$\vec{R}_j = \left\| \begin{matrix} A^0_{j-p+1} \\ A^1_{j-p+2} \\ \cdots\cdots \\ A^{p-1}_j \end{matrix} \right\| \quad m = \left\| \begin{matrix} B_1 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ B_2 & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ B_3 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ \ldots & . & . & \ldots & . & . \\ B_{p-1} & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ B_p & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 \end{matrix} \right\|, \quad \vec{r}_k = \left\| \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ . \\ 0 \\ a_k \end{matrix} \right\|,$$

puis la relation matricielle :

$$\vec{R}_j = m \vec{R}_{j-1} + \vec{r}_j$$

qui permet d'écrire le reste de la division complète sous la forme

$$\vec{R}_n = m^n \vec{r}_0 + m^{n-1} \vec{r}_1 + \ldots + m \vec{r}_{n-1} + \vec{r}_n.$$

On justifie ensuite les formules

$$\frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_1} = m \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_2}; \qquad \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_2} = m \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_3}; \qquad \ldots; \qquad \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_{p-1}} = m \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_p}.$$

Une suite analogue à (I) permet de calculer les A_j^k; une autre suite détermine les composantes du vecteur $\partial \vec{R}_n / \partial R_1$; les composantes des autres vecteurs sont obtenues par

$$\frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_2} = m^{-1} \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_1}; \qquad \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_3} = m^{-2} \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_1}; \qquad \ldots; \qquad \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_p} = m^{-p-1} \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial B_1}.$$

On applique enfin la méthode de Raphson Newton à p variables aux p composantes du vecteur $\vec{R}_n$.

La méthode est avantageuse, car *quel que soit p on n'a que deux suites à calculer.*

(*) Séance du 4 mai 1964.

(15, *rue Jean-Pierre Veyrat, Chambéry, Savoie.*)

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Convergence de la $n^{ième}$ convoluée d'une loi de probabilité.* Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous complétons et étendons des résultats exposés dans les Notes précédentes, relatifs à des sommes de variables aléatoires équidistribuées indépendantes [(3), (4), (5)]. En particulier, le comportement sur un compact de la suite F^{*n} est étudié, sans la condition (C) définie dans (3).

Notations. — On désignera par Y_k une suite de variables aléatoires indépendantes, équidistribuées.

On notera $S_n = \sum_{k=1}^{n} Y_k$, F la fonction de répartition de Y_k, φ sa fonction caractéristique.

Nous désignerons par (D_α) l'hypothèse suivante $(0 < \alpha \leq 2)$: il existe une suite de nombres B_n tels que

$$\varphi(tB_n^{-1})^n \to \exp - |t|^\alpha \qquad (n \to \infty). \tag{1}$$

Suivant les notations de (1), (D_α) signifie que la loi de Y appartient au domaine d'attraction de la loi stable symétrique d'exposant α, et que les coefficients de centrage A_n peuvent être choisis nuls (par exemple, $EY = 0$, ou $\alpha < 1$ ou Y symétrique).

I désignera un intervalle, de longueur $|I|$, K un compact de R. Nous désignerons par convergence (B) des mesures, la convergence faible sur K (R), espace des fonctions continues à support compact, cette convergence étant uniforme sur les ensembles

$$C_{K,M} = \{f \in K(R);\ |f| \leq M;\ \text{support de } f \in K\}.$$

Théorème 1. — *Sous l'hypothèse* (D_α), *si* $|\varphi(t)| \neq 1$ *pour* $t \neq 0$ (Y_k n'est pas latticielle), *alors*

$$B_n F^{*n} \overset{(B)}{\to} C(\alpha)\,\lambda,$$

λ *étant la mesure de Lebesgue,* $C(\alpha) = \Gamma(\alpha^{-1})(\pi\alpha)^{-1}$; *la convergence a aussi lieu sur l'espace* $\mathcal{J}$ (R) *des fonctions intégrables au sens de Riemann, à support compact et bornées p. p. On a donc*

$$\lim_n B_n P(S_n \in I + u) = |I|\, C(\alpha)$$

uniformément pour $u \in K$.

Remarque 1. — Comme il y a convergence au sens des distributions, on a toujours convergence sur $\mathcal{S}$. Si, de plus, la condition C est réalisée, il y a convergence sur les fonctions de L_1 dont la transformée de Fourier est dans L_1.

Remarque 2. — Si F est à valeurs entières, on sait qu'il y a convergence de $B_n F^{\star n}$ vers Λ; répartition de masses $+1$ sur les entiers, la convergence ayant lieu au sens (B) sur K (Z).

Soit $\mathcal{E}$ la classe des fonctions de L_1, prolongeables sur C en des fonctions entières d'ordre 1.

LEMME 1. — *Si* $f \in K(R)$, $\forall \varepsilon > 0$, *il existe deux fonctions* V_ε^+ *et* V_ε^- *de* ε *telles que :*

1° $V_\varepsilon^-(x) \leqq f(x) \leqq V_\varepsilon^+(x)$;

2° $\| V_\varepsilon^+ - V_\varepsilon^- \|_1 < \varepsilon$.

LEMME 2. — *Si* $V \in \mathcal{E}$, *alors*

$$B_n \int V(x)\, dF^{\star n}(x) \to V(x)\, dx.$$

LEMME 3 [Gnedenko ([2])]. — *Sous l'hypothèse* D_α, $\exists \varepsilon_0 > 0$ *tel que*

$$\lim_{A \to \infty} \overline{\lim_{n \to \infty}} \int_A^{\varepsilon_0 B_n} | \varphi(t B_n^{-1}) |^n dt = 0.$$

Indiquons le principe de la démonstration : Supposons, ce qui ne restreint pas la généralité, que le support de f est $(-\pi, \pi)$.

Soit $n = [\varepsilon^{-1/3}]$. Soit $P_n(x)$ le polynome trigonométrique de période $8n\pi$ approchant $f(x) + 2\varepsilon$ à ε près uniformément sur $(-4n\pi, 4n\pi)$. On vérifie alors que la fonction $V_\varepsilon^+(x) = P_n(x)\, 4n^2 x^{-1} \sin^2(xn^{-1})$ répond aux conditions de lemme 1, en lui associant $V_\varepsilon^-(x)$ construite de la même manière à partir de $f(x) - 2\varepsilon$, d'où le lemme 1.

$V(x) = \int e^{itx} \hat{V}(t)\, dt$, d'après le théorème de Paley-Wiener $[V(x) \in \mathcal{E}]$, on sait que $\hat{V}$ est à support compact K_V.

On a

$$B_n E(V(S_n)) = B_n \int \hat{V}(t)\, \varphi^n(-t)\, dt$$

$$= B_n \int_{|t| < AB_n^{-1}} + B_n \int_{AB_n^{-1} \leqq |t| < \varepsilon_0} + B_n \int_{\varepsilon_0 \leqq |t|,\, t \in K_V} = I_1 + I_2 + I_3,$$

$$| I_3 | < \| \hat{V} \|_1 B_n \sup_{t,\, \varepsilon_0 < |t|,\, t \in K_V} | \varphi(t) |^n$$

d'où

$$\overline{\lim_n}\, I_3 = 0,$$

$$I_2 < \| \hat{V} \|_\infty \int_{A < |t| < \varepsilon_0 B_n} \varphi(t B_n^{-1})^n dt,$$

d'où

$$\lim_A \overline{\lim_n}\, I_2 = 0 \quad \text{d'après le lemme 3;}$$

$$\lim_A \lim_n \operatorname{Re} I_1 = 2 \hat{V}(0)\, \Gamma(\alpha^{-1})\, \alpha^{-1}.$$

Si $f \in \mathrm{K(R)}$, on a $\mathrm{EV}_\varepsilon^-(\mathrm{S}_n) \leqq \mathrm{E}f(\mathrm{S}_n) \leqq \mathrm{EV}_\varepsilon^+(\mathrm{S}_n)$, d'où le théorème 1.

L'extension à $\mathcal{J}(\mathrm{B})$ de la convergence résulte de l'approximation monotone des fonctions de $\mathcal{J}(\mathrm{R})$ par des fonctions de K(R). La B-convergence provient de ce que la convergence vers λ est nécessairement uniforme, elle résulte aussi des majorations de I_2 et I_3.

On obtient la réciproque partielle du théorème 1 sous la forme suivante.

Si la condition (C) est réalisée, ou si Y est à valeurs entières, les trois conditions suivantes sont équivalentes :

1. $\int x\, d\mathrm{F}(x) = 0; \quad \int x^2\, d\mathrm{F}(x) = 1;$
2. $\mathrm{F}^{*n}(\sqrt{n}\, x) \xrightarrow{\mathcal{L}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-\frac{y^2}{2}}\, dy;$
3. $\sqrt{n}\, \mathrm{F}^{*n}(x) \underset{\mathrm{B}}{\to} \mathrm{C}\left(\frac{1}{2}\right)\lambda \quad \left[\text{ou } \mathrm{C}\left(\frac{1}{2}\right)\Lambda.\right.$

Dans le cas où Y est à valeurs entières, les trois conditions précédentes sont équivalentes à 4 : τ est dans le domaine d'attraction normale de la loi stable d'exposant 1/2 [définie dans ([4])]. τ désignant le temps de premier retour en o, la donnée de τ définit le support de S_n, car le système $\{\varphi^n(t)\}$ est total dans $\mathrm{L}^2(0, 2\pi)$ puisque, pour tout k, $\exists n$ tel que

$$\left.\mathrm{P}(\mathrm{S}_n = k) = \int e^{ikt} \varphi^n(t)\, dt \neq 0\right],$$

le théorème de renouvellement ([4]) permettant de déduire de τ, la suite $\mathrm{P}(\mathrm{S}_n = 0)$. Il reste donc à montrer que $3 \Rightarrow 1$. Un théorème abélien transforme 3 en 3′

3′. $$\lim_{z \uparrow 1} \int \frac{\sqrt{1-z}\, \hat{\mathrm{V}}(t)}{1 - z\varphi(t)}\, dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \hat{\mathrm{V}}(0) \qquad \text{pour} \quad \mathrm{V} \in \mathrm{K(R)}.$$

Au voisinage de o on sait que $(1 - \varphi(t))\, t^{-2}$ a une limite (finie ou infinie), ce qui donne l'implication en séparant les cas possibles.

Corollaires. — *Si* I_n *est une suite d'intervalles symétriques,* $|\mathrm{I}_n| \to \infty$, $\mathrm{I}_n = o(\mathrm{B}_n)$, *sous* (D_α),

(1) $$\lim_n \mathrm{B}_n |\mathrm{I}_n|^{-1} (\mathrm{P}\{\mathrm{S}_n \in \mathrm{I}_n\} = \Gamma(\alpha^{-1})\, \alpha^{-1} \pi^{-1}.$$

— *Si* I_n *est une suite d'intervalles symétriques,* $\mathrm{I}_n \to 0$, *s'il existe un* $b > 0$, *tel que* $\mathrm{I}_n n^b \to +\infty$, *si* φ *satisfait à la condition* (C) : $\overline{\lim\limits_{t \to \infty}} |\varphi(t)| < 1$, *alors sous* (D_α), (1) *vaut.*

— *Corrections et extensions des résultats de* ([3]), ([4]), ([5]).

— *Dans* ([4]), ([5]), *il faut entendre domaine d'attraction normale* [*voir* ([1]), chap. 7] *de la loi stable* α $(\mathrm{B}_n = n^{1/\alpha})$: *hypothèse* (DN_α).

Les résultats de (3) s'étendent de la manière suivante sous l'hypothèse (DN_α) :

Posons

$$S_n=\sum_{k=1}^{n} a_k Y_k, \qquad \mu_n^\alpha=\sum_{1=k}^{n} a_k^\alpha$$

Nous appellerons F_α l'hypothèse de régularité suivante sur la suite $\{a_k\}$; il existe deux nombres ρ, θ, $0<\theta<1$; $0<\rho<1$, tels que $\mu[\rho n].\mu_n^{-1}>\theta$ pour tout n, $\{a_k\}$ non décroissante.

Théorème. — *Si les hypothèses* (DN_α) *et* (C) *sont réalisées* $(1<\alpha\leqq 2)$:

a. $\sum_1^n \mu_n^{-1}<+\infty \Rightarrow \overline{\lim}\{S_n\in I\}=\emptyset$ *p. s. pour tout* I *non vide;*

b. Si (F_α) *est réalisée, si la série* μ_n^{-1} *est régulière divergente* [*voir* (5)], $\lim\{S_n\in I\}=\Omega$ *p. s. pour tout* I *non vide.*

Ces résultats peuvent s'étendre aux marches aléatoires dans un espace à plusieurs dimensions R^p; pour $p\geqq 3$, toutes les marches stationnaires sont transientes.

Considérant, par exemple, $S_n=\sum_1^n a_k Y_k$ sous (DN_2), si les a_k sont bornés, si $\sum \mu_n^{-p}=+\infty$, alors S'_n est récurrente dans tout pavé ouvert de R^p, p. s.

Ces résultats sont basés sur le théorème suivant qui se démontre comme le théorème 1.

Théorème 2. — *Si les* a_k *satisfont à l'hypothèse* (F_α), *ou bien sont uniformément bornés, si* $Y_k\in(DN_\alpha)$, *posant*

$$F_a^{\star n}=F(a_1 x)\star F(a_2 x)\star\ldots\star F(a_n x),$$

on a

$$\mu_n F_a^{\star n} \overset{(B)}{\rightarrow} C(\alpha)\,\lambda$$

(résultat également valable sur Z pour des a_n entiers).

Dans le cas de R^p, si = 2, on a

$$\mu_n^p F_a^{\star n} \overset{B}{\rightarrow} \lambda\, C(\alpha).$$

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Gnedenko et Kolmogorov, *Limit distributions for sums of independent random variables.*

(2) Gnedenko, *Dokl. Akad. Nauk*, n° 95, 1957, p. 57.

(3) Bretagnolle et Dacunha-Castelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4584.

(4) Bretagnolle et Dacunha-Castelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 57.

(5) Bretagnolle et Dacunha-Castelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 422.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'estimation de la valeur probable d'une variable aléatoire normale* Y *au moyen d'une variable aléatoire normale auxiliaire* X, *liée à* Y, *de valeur probable* EX *connue.* Note (*) de M. **Paul Arribat**, présentée par M. Roger Brard.

Divers auteurs [(1) à (4)] ont traité des problèmes analogues. Mais il ne semble pas avoir été montré qu'on peut définir simplement, dans le cas considéré, l'intervalle de confiance *exact* de l'estimation de EY. On fait voir l'intérêt pratique de cette remarque lorsque X et Y sont fortement corrélées.

Soient (X_i, Y_i) $(i = 1, 2, \ldots, n;\ n \geq 3)$ n couples de variables aléatoires, indépendants entre eux, ayant chacun même loi de probabilité qu'un couple (X, Y) de variables aléatoires normales liées de coefficient de corrélation ρ. On pose

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \overline{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i, \qquad \overline{Y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} Y_i, \\ S_{x^2} = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2, \qquad S_{y^2} = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(Y_i - \overline{Y})^2, \\ S_{xy} = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y}), \qquad Z = \overline{Y} - \frac{S_{xy}}{S_{x^2}}(\overline{X} - EX), \\ Q = S_{y^2} - \frac{(S_{xy})^2}{S_{x^2}}. \end{array}\right.$$

Soient (x_i, y_i) les valeurs numériques des (X_i, Y_i) relevées effectivement sur un échantillon de n mesures, et $\overline{x}$, $\overline{y}$, s_{x^2}, s_{y^2}, s_{xy}, z, q les valeurs numériques correspondantes des variables aléatoires (1).

Sous l'hypothèse H consistant dans le concours des conditions $X_i = x_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, les variables Y_i, $\overline{Y}$, S_{xy}, S_{y^2}, Z, Q deviennent des variables Y_i, $\overline{Y}'$, S'_{xy}, S'_{y^2}, Z', Q'. On appelle E' et σ'^2 les opérateurs « valeur probable » et « variance » lorsque H a lieu.

On sait que les Y'_i sont normales et indépendantes. On pose

$$\lambda = \sigma' Y'_i = \sqrt{1-\rho^2}\,\sigma Y, \qquad Y''_i = Y'_i - E'Y'_i, \qquad \overline{Y}'' = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} Y''_i.$$

Les variables Y''_i sont donc normales $(0, \lambda)$ et indépendantes; si l'on exprime Z' et Q' au moyen des Y''_i, au lieu des Y'_i, on obtient

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} Z' = EY + \overline{Y}'' - \frac{\overline{x} - EX}{(n-1)s_{x^2}}\sum_{i=1}^{n} Y''_i\,(x_i - \overline{x}), \\ Q' = \frac{1}{n-1}\left(\sum_{i=1}^{n} Y''^2_i - n\overline{Y}''^2\right) - \frac{1}{(n-1)s_{x^2}}\left[\sum_{i=1}^{n} Y''_i\,(x_i - \overline{x})\right]^2. \end{array}\right.$$

Une substitution *orthogonale* de la forme $\mathbf{U}' = \mathbf{AY}''$, où les éléments a_{ji} de la matrice carrée **A** vérifient les conditions

$$a_{1i} = \frac{1}{\sqrt{n}}, \qquad a_{2i} = \frac{x_i - \overline{x}}{\sqrt{(n-1)\, s_{x^2}}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

transforme les expressions (2) de Z′ et de Q′ de la façon suivante :

$$(3) \qquad Z' = \mathrm{EY} + \frac{U'_1}{\sqrt{n}} - \frac{\overline{x} - \mathrm{EX}}{\sqrt{(n-1)\, s_{x^2}}} U'_2, \qquad Q' = \frac{1}{n-1}(U'^2_3 + \ldots + U'^2_n).$$

Comme les U'_j ($j = 1, 2, \ldots, n$) sont normales $(0, \lambda)$ et indépendantes, les expressions (3) conduisent aux résultats suivants, déjà connus :

a. $E'Z'$, $\sigma'^2 Z'$, $E'Q'$ valent respectivement

$$\mathrm{EY}, \quad \left(1 + \frac{\theta^2}{n-1}\right)\frac{\lambda^2}{n} \qquad \text{avec} \quad \theta = \frac{\overline{x} - \mathrm{EX}}{\sqrt{s_{x^2}}}\sqrt{n}, \quad \frac{n-2}{n-1}\lambda^2;$$

et, par suite, si l'on connaît EX, la valeur numérique z de Z′ est, sous l'hypothèse H, une estimation non biaisée de EY dont la variance peut elle-même être estimée à partir de la valeur numérique q de Q′ [(1) et (2)];

b. $(n - 1/\lambda^2)\, Q'$ suit une loi de Pearson à n-2 degrés de liberté [(5) et (6)]; et il y a indépendance entre U'_1, U'_2, Q′, d'où la possibilité d'obtenir (à des facteurs constants près) des variables de Student en divisant par $\sqrt{Q'}$ des expressions linéaires et homogènes en U'_1 et U'_2, comme celles intervenant dans l'équation de la droite de régression observée de Y en X [(6)].

Une application — apparemment nouvelle — de ces résultats consiste à former la variable aléatoire

$$(4) \quad T' = \frac{Z' - E'Z'}{\sigma' Z'} : \sqrt{\frac{1}{n-2}\,\frac{n-1}{\lambda^2}\, Q'} = \frac{Z' - \mathrm{EY}}{\sqrt{Q'}}\,\frac{\sqrt{n-2}}{\mu}, \qquad \text{avec} \quad \mu = \sqrt{1 + \frac{\theta^2 - 1}{n}},$$

qui obéit par construction à une loi de Student à $n - 2$ degrés de liberté et dont on peut ainsi déduire, aussi facilement que pour une estimation ordinaire de valeur probable, un intervalle de confiance de l'estimation z de EY citée plus haut.

On prendra, par exemple, l'intervalle $(z - c', z + c')$ défini, au niveau de confiance ϖ adopté, et grâce à la variable (4), par la relation

$$c' = t_{n-2}\,\mu \sqrt{\frac{q}{n-2}},$$

dans laquelle t_{n-2} est le nombre tel que

$$\Pr\{|T'| > t_{n-2}\} = 1 - \varpi.$$

Mais l'estimation de EY à partir des y_i seuls est égale à $\overline{y}$, et l'intervalle de confiance correspondant $(\overline{y} - c, \overline{y} + c)$ est lui-même défini par la relation suivante :

$$c = t_{n-1}\sqrt{\frac{s_{y^2}}{n}},$$

où t_{n-1} désigne le nombre tel que

$$\Pr\{|T| > t_{n-1}\} = 1 - \varpi,$$

T étant la variable de Student à $n - 1$ degrés de liberté.

D'où

$$\frac{c'}{c} = \frac{t_{n-1}}{t_{n-2}}\sqrt{\frac{n}{n-2}\left(1 + \frac{\theta^2 - 1}{n}\right)(1 - r^2)}, \qquad \text{avec } r = \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{x^2} s_{y^2}}}.$$

Ainsi, sauf pour les très petites valeurs de n (rarement utilisées d'ailleurs), la quantité θ, qui est en fait la valeur numérique de la variable de Student relative aux x_i seuls, ne dépasse guère quelques unités, et le rapport c'/c vaut sensiblement $\sqrt{1 - r^2}$; *en général, c' est inférieur à c, et cela d'autant plus que le coefficient de corrélation observé r est plus grand en valeur absolue.*

Exemple numérique. — On suppose qu'avec $n = 11$ on ait obtenu

$$\bar{x} - \text{EX} = 0{,}37; \quad \bar{y} = 6{,}27; \quad s_{x^2} = 1{,}1875; \quad s_{y^2} = 0{,}7601; \quad s_{xy} = 0{,}8409.$$

Il vient alors, pour $\varpi = 0{,}99$,

$$z = 6{,}008; \quad c' = 0{,}445; \quad r = 0{,}885; \quad c = 0{,}833.$$

Malgré le nombre relativement faible des observations, la précision de l'estimation z (sous l'hypothèse H) est ici égale à celle d'une estimation $\bar{y}$ qui serait faite à partir d'observations *environ* 2,6 *fois plus nombreuses;* ce résultat favorable provient principalement de ce que $|r|$ a une valeur assez élevée.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) YATES, *Méthodes de sondages pour recensements et enquêtes*, Paris, 1951, p. 176-177 et 236-239.

(2) W. G. COCHRAN, *Sampling techniques*, New York, 1953, chap. 7.

(3) M. R. MICKEY, *J. Amer. Statist. Ass.*, 54, 1959, p. 594-612.

(4) W. H. WILLIAMS, *Biometrics*, 17, 1961, p. 267-274.

(5) T. W. ANDERSON, *An introduction to multivariate statistical analysis*, New York, 1958, p. 63-64.

(6) E. MALINVAUD, *Revue de Statistique appliquée*, 11, n° 4, 1963, p. 61-66.

(*École Polytechnique, Chaire de Mathématiques appliquées, Paris.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur certaines propriétés statistiques de fonctions aléatoires issues de transformations non linéaires.* Note (*) de M. **Georges Bonnet**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'espérance mathématique de la transformée d'une fonction aléatoire laplacienne à travers un dispositif non linéaire sans mémoire est en relation simple avec les espérances mathématiques des transformées de la même fonction à travers les dispositifs associés ayant pour caractéristiques de transfert les dérivées de tous ordres de la caractéristique initiale. Cette propriété peut s'étendre aux moments unidimensionnels de tous ordres et permet souvent d'en faciliter le calcul.

1. Généralités. — Soit $X(t)$ une fonction réelle du temps. Considérons la transformation $\mathcal{T}$ lui faisant correspondre la fonction réelle $Y(t) = \mathcal{T}[X(t)]$ et définie par la *caractéristique de transfert* (c. de t.) : $y = h(x)$. $\mathcal{T}$ est dite *transformation non linéaire sans mémoire* si elle est univoque et invariante dans le temps, de telle façon que la valeur de $Y(t)$ à l'instant t ne dépende que du présent de $X(t)$. Moyennant quelques restrictions peu limitatives sur $h(x)$, Bennett et Rice [(1), (2)] ont montré qu'il est alors possible de représenter $\mathcal{T}$ au moyen d'une intégrale étendue au plan complexe, sous la forme générale

$$y = h(x) = \frac{1}{2\pi}\int_C [e^{iux}\eta_+(iu) + e^{-iux}\eta_-(-iu)]\,du, \tag{1}$$

où $\eta_+(iu)$ et $\eta_-(-iu)$ se rattachent aux transformées de Laplace des portions de $h(x)$ correspondant respectivement à $x \geqq 0$ et $x \leqq 0$; C est un contour parallèle à l'axe réel situé en dessous de ce dernier. Cette Note est relative à l'étude des propriétés des moments unidimensionnels de $Y(t)$ lorsque $X(t)$ est une *fonction aléatoire* (f. a.) *de Laplace-Gauss.*

2. Espérance mathématique. — Il résulte de (1) que l'espérance mathématique (é. m.) de $Y(t)$ peut s'écrire

$$E\{h[X(t)]\} = \frac{1}{2\pi}\int_C [\varphi(u)\,\eta_+(iu) + \varphi(-u)\,\eta_-(-iu)]\,du, \tag{2}$$

où E est le symbole de l'é. m. et $\varphi(u) = E\{e^{iuX}\}$ le prolongement analytique pour u complexe de la fonction caractéristique (f. car.) de X au temps t. Cette dernière s'écrit dans le cas laplacien, si $m(t)$ et $\sigma^2(t)$ sont respectivement l'é. m. et la variance de $X(t)$,

$$\varphi(u) = \exp\left(imu - \frac{1}{2}\sigma^2 u^2\right), \tag{3}$$

d'où les deux propriétés de dérivation :

$$\left(\frac{\partial}{\partial\sigma^2}\right)^k \varphi(u) = \left(-\frac{1}{2}\right)^k u^{2k}\varphi(u), \tag{4a}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m}\right)^k \varphi(u) = i^k u^k \varphi(u). \tag{4b}$$

a. Dérivons alors k fois l'expression (2) par rapport à σ^2 en tenant compte de (4 *a*); il vient

$$(5)\quad \left(\frac{\partial}{\partial\sigma^2}\right)^k \mathrm{E}\{h(\mathrm{X})\} = \left(-\frac{1}{2}\right)^k \frac{1}{2\pi}\int_{\mathrm{C}} u^{2k}[\varphi(u)\,\eta_+(iu) + \varphi(-u)\,\eta_-(-iu)]\,du$$

et la signification de cette intégrale apparaît clairement en dérivant $2k$ fois en x la représentation (1) de la transformation $\mathcal{T}$ et en opérant ensuite l'espérance mathématique

$$(6)\quad \mathrm{E}\left\{\frac{d^{2k}\mathrm{Y}}{dx^{2k}}\right\} = \mathrm{E}\{h^{(2k)}(\mathrm{X})\} = (-)^k\frac{1}{2\pi}\int_{\mathrm{C}} u^{2k}[\varphi(u)\,\eta_+(iu) + \varphi(-u)\,\eta_-(-iu)]\,du.$$

Nous obtenons donc, en comparant (5) et (6),

$$(7)\quad \left(\frac{\partial}{\partial\sigma^2}\right)^k \mathrm{E}\{h[\mathrm{X}(t)]\} = \frac{1}{2^k}\mathrm{E}\{h^{(2k)}[\mathrm{X}(t)]\} \qquad (k \text{ entier} \geqq 0).$$

b. Réciproquement, étant donné (7), recherchons quelle forme de f. car., $\varphi(u)$, doit posséder $\mathrm{X}(t)$ pour y satisfaire. Nous portons l'expression générale (2) dans le premier membre de la relation (7) et l'expression (6) dans son second membre; ce qui donne

$$\int_{\mathrm{C}}\left\{\left[\frac{\partial^k\varphi(u)}{(\partial\sigma^2)^k} - \frac{(-)^k}{2^k}u^{2k}\varphi(u)\right]\eta_+(iu) + \left[\frac{\partial^k\varphi(-u)}{(\partial\sigma^2)^k} - \frac{(-)^k}{2^k}u^{2k}\varphi(-u)\right]\eta_-(-iu)\right\}du = 0.$$

La c. de t. étant *a priori* quelconque, il est donc nécessaire que les quantités entre crochets soient identiquement nulles; en considérant la première d'entre elles pour $k = 1$, on trouve ainsi

$$\log\varphi(u) = -\frac{1}{2}\sigma^2 u^2 + f(u),$$

où $f(u)$ est indéterminée. On peut alors constater que cette forme de Seconde Caractéristique satisfait les conditions cherchées *quel que soit* k. Comme il faut, d'autre part, que $\varphi(0) = 1$ et $\varphi'_u(0) = im$, $f(u)$ est soumise aux conditions $f(0) = 0$ et $f'(0) = im$. D'où la forme nécessaire pour la f. car. de X :

$$\varphi(u) = \psi(u)\exp\left(imu - \frac{1}{2}\sigma^2u^2\right), \qquad \text{avec } \psi(0) = 1 \text{ et } \psi'(0) = 0.$$

La condition nécessaire recherchée est donc que $\mathrm{X}(t)$ soit la superposition $\mathrm{X}(t) = \mathrm{S}(t) + \mathrm{B}(t)$ d'une f. a. $\mathrm{B}(t)$ laplacienne (m, σ^2) et d'une f. a. $\mathrm{S}(t)$ *centrée et indépendante de* $\mathrm{B}(t)$, de loi quelconque astreinte seulement à posséder des moments de tous ordres. Ce qui permet d'énoncer la proposition suivante :

Théorème. — *$\mathcal{T}$ représentant une transformation non linéaire sans mémoire, l'espérance mathématique de $\mathrm{Y}(t) = \mathcal{T}[\mathrm{X}(t)]$, où $\mathrm{X}(t)$ est la somme d'une fonction aléatoire laplacienne (m, σ^2) et d'une f. a. réelle centrée indépendante de la première, a pour dérivée partielle d'ordre k par rapport*

à la variance σ^2 de la f. a. laplacienne une quantité, donnée par (7), *proportionnelle à l'é. m. de la transformée de* X *dans* $\mathcal{T}^{(2k)}$. *La caractéristique de transfert de cette dernière transformation est la dérivée d'ordre* $2k$ *de la c. de t. liée à* $\mathcal{T}$.

Or, lorsque la c. de t. est telle qu'une de ses dérivées soit de forme très simple, le calcul de $\mathrm{E}\{h^{(2k)}(\mathrm{X})\}$ est très facile; il résulte de ce théorème que l'é. m. cherchée, $\mathrm{E}\{h(\mathrm{X})\}$, s'en déduit alors par simple intégration. On dispose pour cela des k conditions aux limites qui sont, lorsque par exemple $\mathrm{X}(t)$ est purement laplacienne (m, σ^2)

$$\lim_{\sigma^2 \to 0} \mathrm{E}\{h^{(j)}(\mathrm{X})\} = h^{(j)}(m) \qquad (j = 0 \text{ à } k-1).$$

En particulier, le cas où $h(x)$ est polynomiale conduit à des dérivées $h^{(2k)}(x)$ formées d'une distribution de Dirac ou de ses dérivées et permet une détermination immédiate de $\mathrm{E}\{h^{(2k)}(\mathrm{X})\}$.

3. Corollaire. — Un raisonnement similaire permet de tirer de la propriété (4 *b*) le corollaire de la proposition précédente

$$(8) \qquad \left(\frac{\partial}{\partial m}\right)^k \mathrm{E}\{h[\mathrm{X}(t)]\} = \mathrm{E}\{h^{(k)}[\mathrm{X}(t)]\}.$$

4. Moments unidimensionnels de tous ordres. — Si $h(x)$ représente une transformation de type $\mathcal{T}$, il est clair que $h^n(x)$, où n est entier positif, correspond également à une transformation $\mathcal{T}$. Par suite, les propriétés (7) et (8) s'appliquent aux moments d'ordre n quelconque de la transormée Y, ce qui permet d'écrire

$$\left(\frac{\partial}{\partial \sigma^2}\right)^k \mathrm{E}\{h^n(\mathrm{X})\} = \frac{1}{2^k}\mathrm{E}\left\{\frac{d^{2k}}{dx^{2k}} h^n(\mathrm{X})\right\} \qquad (k,\ n \text{ entiers} \geqq 0)$$

et

$$\left(\frac{\partial}{\partial m}\right)^k \mathrm{E}\{h^n(\mathrm{X})\} = \mathrm{E}\left\{\frac{d^k}{dx^k} h^n(\mathrm{X})\right\}.$$

Enfin, la généralisation des résultats précédents à une f. a. vectorielle à plusieurs dimensions est évidente. Ces résultats, ajoutés au théorème de Price ([3]) auquel ils s'apparentent beaucoup, permettent de traiter l'ensemble des problèmes liés aux transformations de type $\mathcal{T}$, dans le cas laplacien.

5. Exemple. — Détecteur linéaire symétrique avec seuil S et écrêtage au niveau N. On a

$$y = h(x) = 0 \quad \text{pour } |x| \leqq \mathrm{S}; \qquad = (|x| - \mathrm{S}) \quad \text{pour } \mathrm{S} < |x| \leqq \mathrm{N}; \qquad = (\mathrm{N} - \mathrm{S}) \quad \text{pour } |x| > \mathrm{N}.$$

Par suite,

$$h''(x) = -\delta(x+\mathrm{N}) + \delta(x+\mathrm{S}) + \delta(x-\mathrm{S}) - \delta(x-\mathrm{N})$$

et donc

$$\frac{\partial}{\partial \sigma^2}\mathrm{E}\{\mathrm{Y}\} = \frac{1}{2}\mathrm{E}\{h''(\mathrm{X})\} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \, \frac{-e^{-\frac{(\mathrm{N}+m)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(\mathrm{S}+m)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(\mathrm{S}-m)^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(\mathrm{N}-m)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{\sigma^2}},$$

d'où, par intégration immédiate, avec conditions aux limites valables pour $|m| \leqq S$

$$\begin{aligned} E\{Y\} = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}\left[e^{-\frac{(S+m)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(S-m)^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(N+m)^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(N-m)^2}{2\sigma^2}}\right] \\ + \left[(S+m)\,\Phi^{(-1)}\left(\frac{S+m}{\sigma}\right) + (S-m)\,\Phi^{(-1)}\left(\frac{S-m}{\sigma}\right) \right. \\ \left. - (N+m)\,\Phi^{(-1)}\left(\frac{N+m}{\sigma}\right) - (N-m)\,\Phi^{(-1)}\left(\frac{N-m}{\sigma}\right)\right] + (N-S), \end{aligned}$$

où $\Phi^{(-1)}(x)$ est l'intégrale d'erreur.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) W. R. BENNETT et S. O. RICE, *Phil. Mag.*, 18, 1934, p. 422.

(2) S. O. RICE, *Bell Syst. Techn. J.*, 24, 1945, p. 46.

(3) R. PRICE, *I. R. E. Trans.*, IT-4, 1958, p. 69.

(Centre d'Étude des Phénomènes aléatoires, 46, avenue F.-Viallet, Grenoble.)

HYDRAULIQUE. — *Étude sur calculatrice analogique de la stabilité des cheminées d'équilibre à section constante munies d'un étranglement.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie et **Jean Piquemal**.

L'étude sur calculatrice analogique, sans hypothèse particulière, montre la bonne concordance entre les résultats du calcul analogique et ceux fournis par la méthode graphique obtenue à partir d'un certain nombre d'approximations.

Dans des travaux antérieurs ([1]), l'un de nous a montré que, dans une installation hydraulique comportant une cheminée d'équilibre, de section inférieure à la section de Thoma, un régime d'oscillations entretenues prend naissance lors d'un fonctionnement à puissance constante sur réseau séparé.

L'amplitude des oscillations x_M peut être déterminée par une méthode graphique résultant de considérations théoriques; en supposant les oscillations sinusoïdales, la formule

$$x_M = \frac{1{,}18}{r_0}\,\frac{(1-p_0 h_0)\sqrt{h_0^2-1}}{(h_0-2p_0)^2}$$

donne la valeur de l'amplitude.

Mais l'étude précédente tient compte d'un certain nombre d'hypothèses et approximations portant, en particulier, sur la linéarisation des équations de base. Il est donc intéressant d'examiner l'influence des simplifications introduites dans le calcul sur les résultats auxquels il conduit. Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de la stabilité sur calculatrice analogique sans faire intervenir d'hypothèse simplificatrice.

La mise en œuvre du calcul s'opère à partir des principes exposés dans une Note antérieure ([2]). Avec les notations qui y ont été adoptées, les équations régissant le fonctionnement du système s'écrivent :

$$\frac{L}{gf}\frac{dQ_1}{d\theta} + Z + KQ_1|Q_1| + CQ_2|Q_2| = 0,$$

$$Q_1 = F\frac{dZ}{d\theta} + Q,$$

$$Q(H_0 + P_0 + Z + CQ_2|Q_2|) = Q_0 H_0,$$

où Q_2 désigne le débit qui, à l'instant θ traverse l'étranglement. C, une constante caractéristique de l'étranglement.

$R_0 = CQ_0^2$ est la perte de charge introduite par le diaphragme lorsqu'il est traversé par le débit nominal Q_0.

Les variables adimensionnelles précédemment retenues et auxquelles s'ajoutent

$$r_0 = \frac{R_0}{Z_*}, \qquad q_2 = \frac{Q_2}{Q_0}$$

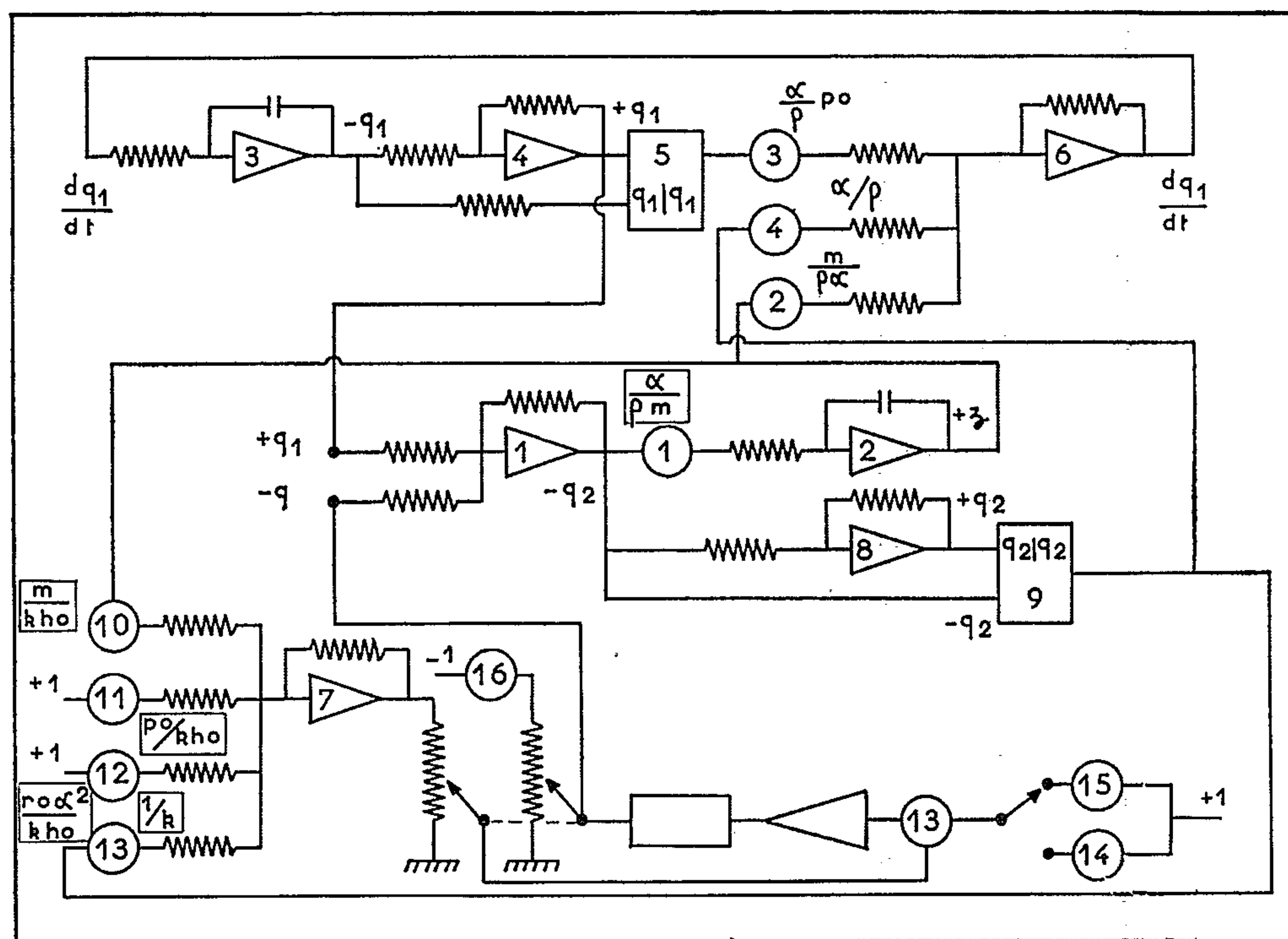
permettent d'écrire le système suivant :

$$\frac{dq_1}{dt} + \frac{m}{\rho\alpha} z + \frac{\alpha}{\rho} p_0 q_1 | q_1 | + \frac{\alpha}{\rho} r_0 q_2 | q_2 | = 0;$$

$$q_1 = \frac{\rho m}{\alpha} \frac{dz}{dt} + q; \qquad q_2 = \frac{m}{\rho\alpha} \frac{dz}{dt};$$

$$q = \frac{1}{k\alpha\left(\frac{1}{k} + \frac{p_0}{kh_0} + \frac{mz}{kh_0} + \frac{r_0\alpha^2}{kh_0} q_2 | q_2 |\right)}.$$

Sur calculatrice analogique, ce système entraîne la mise en œuvre du circuit représenté sur la figure. Dans un tel montage, se développent des oscillations qui sont les homologues de celles se produisant sur le modèle hydraulique à la suite d'une prise en charge instantanée de o à Q_0.



Du point de vue qualitatif, on note que pour les valeurs des paramètres p_0, h_0, correspondant à une section de cheminée inférieure à celle de Thoma, les oscillations tendent vers un régime entretenu, soit par valeurs croissantes des amplitudes, soit par valeurs décroissantes, ce qui confirme les premières conclusions de l'étude théorique.

Du point de vue quantitatif, nous donnons dans le tableau ci-après, les résultats de la formule approchée et des méthodes graphique et analogique.

....

x_{Gm} et x_{GM} désignent les amplitudes de la descente et de la montée obtenues par la méthode graphique x_{Am} et x_{AM}, les mêmes éléments fournis par calcul analogique.

				Graphique.		Analogique.	
h_0.	p_0.	r_0.	x_M.	x_{Gm}.	x_{GM}.	x_{Am}.	x_{AM}.
3,13	0,1185	0,422	0,256	—0,25	0,238	—0,27	0,26
3,9	0,0946	0,1412	0,599	—0,59	0,5516	—0,62	0,54
3,9	0	0,2565	1,14	—1,09	1,11	—1,12	1,12
3,9	0	0,513	0,57	—0,54	0,54	—0,50	0,50
7,8	0,02365	0,1628	0,589	—0,59	0,584	—0,577	0,558
7,8	0	0,1282	1,17	—1,18	1,17	—1,14	1,14
7,8	0	0,0854	1,757	—1,77	1,77	—1,78	1,78
7,8	0	0,2564	0,585	—0,58	0,57	—0,56	0,56
15,6	0	0,0641	1,178	—1,18	1,185	—1,14	1,14
15,6	0	0,1282	0,589	—0,59	0,59	—0,59	0,59

Le tableau ci-dessus montre que les écarts entre les résultats de la méthode graphique et analogique ne dépassent pratiquement pas 10 %. La formule approchée demeure valable avec une marge d'approximation généralement inférieure à 15 %.

L'emploi de la méthode analogique confirme donc les résultats antérieurs rappelés au début de cette Note.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 299 et 405, et 249, 1959, p. 1069; *Nouveaux compléments d'Hydraulique*, 4e partie, S. D. I. T. éditeur.

(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1387.

ASTROPHYSIQUE. — *Spectrométrie photoélectrique à bande passante étroite des étoiles des premiers types spectraux.* Note (*) de M. **Daniel Barbier** et Mlle **Nina Morguleff**, présentée par M. André Lallemand.

L'un de nous avait décrit un projet de spectrométrie stellaire à bande passante étroite ([1]) destiné à la classification spectrale; l'appareil réalisé à l'Institut d'Astrophysique sur les plans de A. Baillet, Chef du Service des Études et Fabrications, a été terminé et mis en service à l'Observatoire de Haute Provence au foyer Cassegrain du télescope de 80 cm de diamètre. Cet appareil est constitué d'un spectrographe à deux prismes de silice fondue dont la fente est remplacée par un trou circulaire. Dans le plan focal un dispositif sélecteur isole successivement plusieurs bandes spectrales, ce dispositif peut d'ailleurs être changé contre d'autres analogues permettant l'exécution de plusieurs programmes de recherches sur des problèmes différents. Une lentille collectrice ramène les différents rayonnements sur la couche sensible du multiplicateur d'électrons à 20 étages de A. Lallemand. L'enregistreur est attaqué par l'intermédiaire d'un amplificateur décrit par P. Mianes ([2]).

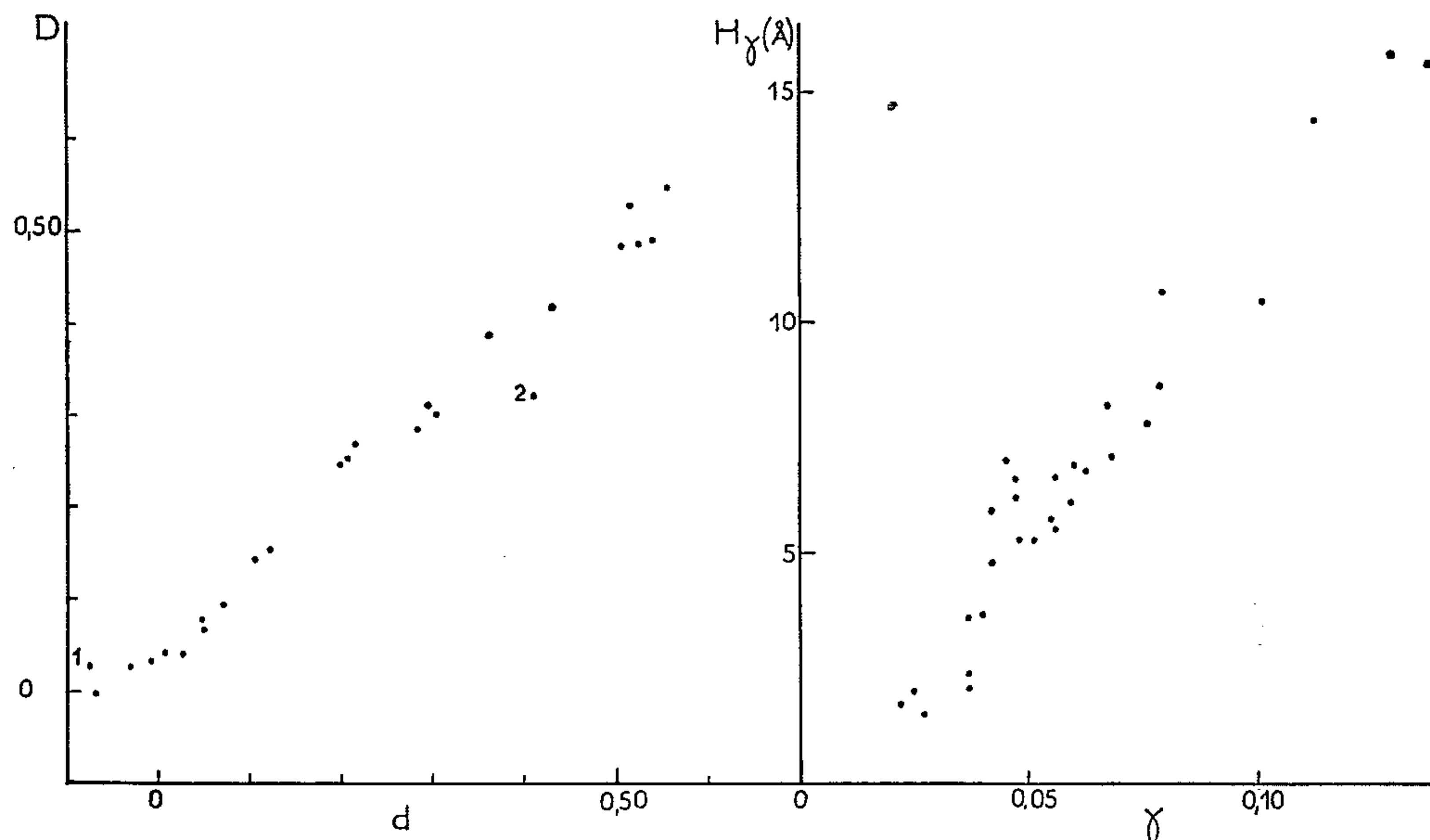
La première série de mesures a été faite du 12 au 24 octobre 1963. Elle inaugure un programme de classification des étoiles de types spectraux antérieurs à la classe F_5. La première partie de ce programme comprend l'observation des étoiles non binaires et non variables situées à une déclinaison positive jusqu'à la magnitude 6,5 pour les étoiles O et B et 5,5 pour les étoiles A et F. 188 étoiles ont été observées deux fois et 56 une fois seulement.

Les étoiles sont observées systématiquement à 45° de distance zénithale; l'exploration du spectre est faite à partir de la bande passante de plus grande longueur d'onde jusqu'à celle de plus courte longueur d'onde avec retour à la plus grande longueur d'onde pour s'assurer que les conditions atmosphériques sont restées stables pendant la mesure; cette exploration prend sept minutes et demie pour l'ensemble des huit bandes spectrales mesurées.

Les limites des domaines spectraux isolés par le sélecteur seraient les suivantes si l'on utilisait un trou d'entrée très petit.

N°.....	1.	2.	3.	4.	5.	6	7.	8.
Limites (Å).....	6 000 5 900	5 000 4 900	4 905 4 815	4 380 4 310	4 070 4 010	3 965 3 925	3 780 3 720	3 650 3 575
Grandeurs à déterminer.........	Gradient rouge	–	H_β	H_γ	Gradient bleu	Ca II (K)	Fin de la série de Balmer	Discontinuité Balmer

Le trou d'entrée du spectrographe a un diamètre de 0,875 mm correspondant à 15″ sur le ciel. Avec des turbulences faibles ou moyennes la lumière de l'étoile entre, presque en totalité, dans le spectrographe à l'exception d'un très faible liséré qui permet de centrer avec précision et en permanence l'étoile dans le trou. Ce contrôle est indispensable car un décentrement de l'étoile serait équivalent à un changement de la longueur d'onde moyenne du domaine mesuré. Cet effet est négligeable sur la précision des mesures sauf pour le domaine n° 1, car la sensibilité du multiplicateur dépend très fortement de la longueur d'onde dans le rouge.



Comparaison entre les mesures photoélectriques et les mesures absolues. *A gauche* pour la grandeur de la discontinuité de Balmer. L'étoile marquée 1 est γ *Cas.* dont la discontinuité est variable. L'étoile marquée 2 est ε *Cep.*; remesurée dans le système de D. Chalonge et L. Divan (5) sa discontinuité serait $D = 0,359$, ce qui l'amène beaucoup plus près de l'ensemble des points. *A droite*, relation entre l'intensité photoélectrique γ de H_γ et sa largeur équivalente vraie mesurée à Victoria.

La moyenne quadratique des écarts entre les logarithmes des mesures effectuées pendant des nuits différentes sur la même étoile est pour chacun des domaines spectraux la suivante :

N°...	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ε.....	0,030	0,012	0,012	0,009	0,008	0,013	0,013	0,013

Le programme des mesures a été établi de manière à permettre la détermination de quantités physiques bien déterminées : gradients dans le rouge et dans le bleu, grandeur de la discontinuité de Balmer, intensités de raies. Ces quantités ne peuvent être obtenues en valeur absolue à partir de nos mesures. Toutefois, on peut calculer des grandeurs de même nature

et, par comparaison avec des mesures absolues faites par les méthodes classiques de la spectrophotométrie, on peut déterminer des relations de conversion. La figure ci-jointe montre à titre d'exemple que la relation entre les mesures de la discontinuité de Balmer D par D. Chalonge et L. Divan [3] et nos données correspondantes *d* pour les mêmes étoiles est très étroite. Il en est de même de l'intensité de H_γ mesurée par les astronomes de Victoria [4] et de notre donnée équivalente γ.

On voit que les mesures effectuées suivant cette technique peuvent permettre d'étendre, rapidement et sans perte de précision, les mesures absolue à un nombre important d'étoiles.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 431.
(2) P. Mianes, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 1.
(3) D. Chalonge et L. Divan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201.
(4) R. M. Petrie et C. D. Maunsell, *Pub. D. A. O.*, 8, nº 8, 1950, p. 253; R. M. Petrie, *Ibid.*, 9, nº 8, 1953, p. 251; Anne B. Underhill, *Ibid.*, 10, nº 7, 1956, p. 169; R. M. Petrie et B. N. Moyls, *Ibid.*, 10, nº 13, 1956, p. 287.
(5) J. Berger, D. Chalonge et A. M. Fringant, *J. Obs.*, 38, 1955, p. 100.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination de la chaleur latente de fusion de la forme γ du gallium.* Note (*) de MM. **Louis Bosio** et **André Defrain**, présentée par M. Jean Wyart.

Détermination, par une méthode microcalorimétrique de la chaleur latente de fusion L_γ, d'une forme solide de gallium, instable à la pression atmosphérique (gallium γ), qui fond à — 35,6°C. Cette chaleur latente de fusion L_γ = 8,35 cal/g est voisine de celle de l'autre phase métastable Ga II.

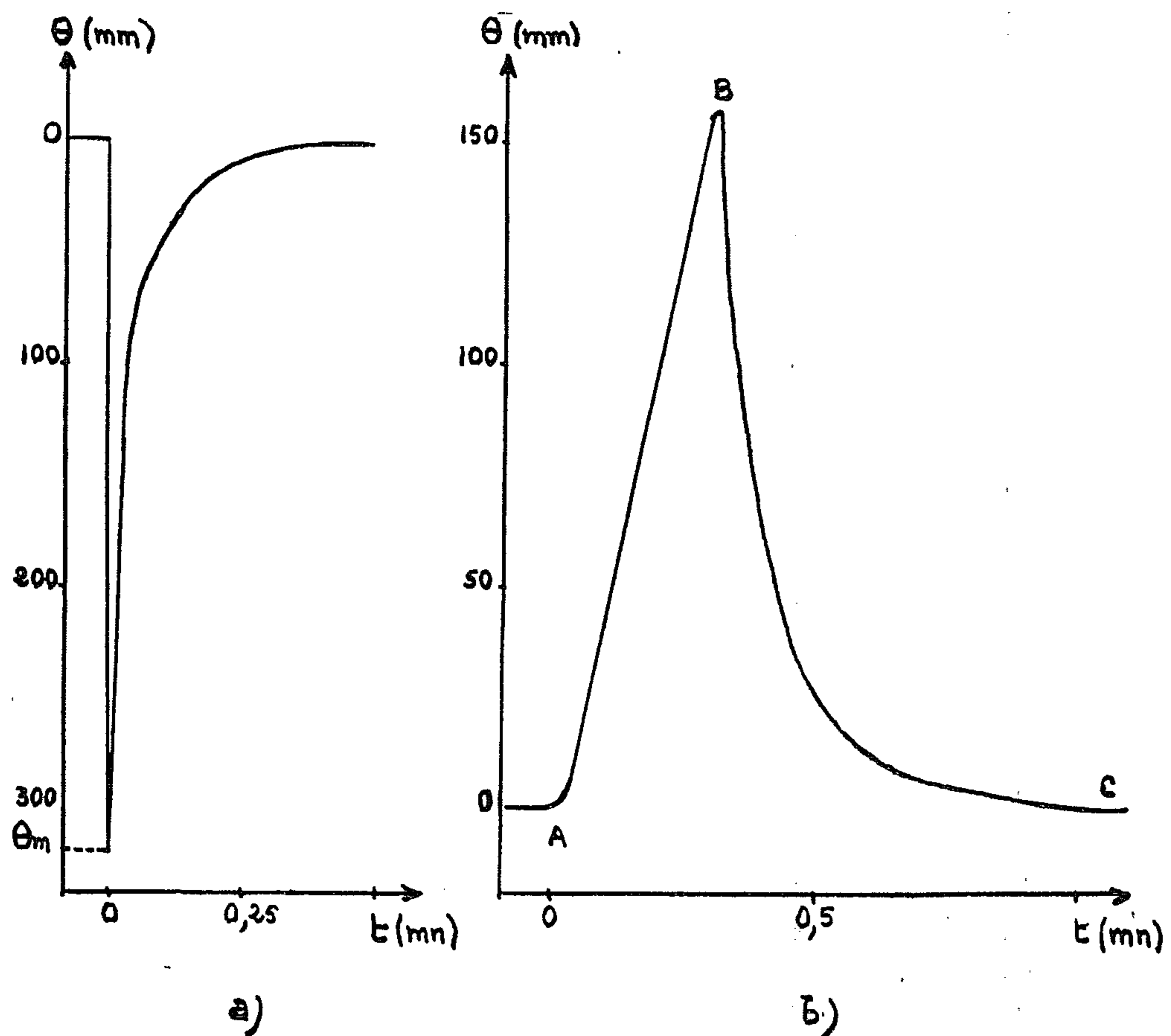
L'étude de la surfusion du gallium, émulsionné en gouttelettes de quelques centaines de microns de diamètre, montre que la cristallisation se produit généralement entre — 60 et — 110°C. La forme solide qui apparaît est soit le gallium II, fondant à — 16,3°C, soit le gallium γ, fondant à — 35,6°C, ces deux phases étant instables à la pression atmosphérique; la cristallisation en phase stable, ou gallium I (point de fusion : 29,78°C) n'a lieu qu'exceptionnellement [(1), (2)].

Les faibles effets thermiques accompagnant la solidification ou la fusion de ces gouttelettes, de masse inférieure à 1 mg, ont nécessité l'emploi d'une méthode microcalorimétrique différentielle pour la mesure des quantités de chaleur mises en jeu. Le dispositif expérimental utilisé est une version très simplifiée des microcalorimètres de A. Tian (3) et E. Calvet (4); il se réduit en fait à deux thermocouples montés en opposition, l'une des soudures creusée d'une cavité, servant de porte-échantillon. Les fils de cuivre et de constantan qui constituent les couples thermoélectriques ont un diamètre de 0,15 mm et les soudures A et B un diamètre moyen de 1,2 mm. La cavité de 0,8 mm de diamètre creusée dans B est obtenue en recouvrant cette soudure d'un vernis, puis en la plongeant dans une solution diluée d'acide nitrique après l'avoir dénudée en un point. Afin d'éviter, en l'absence de phénomène thermique dû à un changement de phase de l'échantillon métallique, une différence de température entre les soudures A et B, celles-ci sont logées dans deux alvéoles ménagés dans un cylindre de laiton identique à celui déjà utilisé pour la microanalyse thermique différentielle (5).

L'une des difficultés présentées par les microcalorimètres est leur étalonnage délicat; ce dernier exige l'emploi d'une puissance calorifique connue, obtenue soit par effet Joule, soit en introduisant dans l'axe de la cellule calorimétrique des étalons radioactifs à longue période; ce mode opératoire ne conviendrait d'ailleurs pas pour le dispositif expérimental adopté puisque la distribution des températures à l'intérieur et sur les parois de la soudure porte-échantillon varie notablement avec la position de la source de chaleur et avec sa nature. Dans notre cas, le problème a été grandement simplifié puisque la phase Ga_γ se transforme en Ga II vers — 100°C; la chaleur latente de fusion de la modification II,

$L_{II} = 9{,}09 \pm 0{,}03$ cal/g[6], très voisine de celle du gallium γ comme nous le verrons, servira de référence. Enfin dans certains cas, on peut obtenir la transformation Ga II → Ga I; en déterminant la chaleur de fusion de la forme stable I, nous pourrons contrôler la précision de nos mesures.

L'expérience est menée de la manière suivante : une gouttelette, provenant de l'émulsion d'une masse de quelques grammes de gallium



liquide dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium, est disposée à l'intérieur de la soudure B; l'orifice de la cavité est obturé avec un isolant thermique afin d'éviter les fuites aléatoires. Le cylindre de laiton contenant les deux soudures est immergé dans un bain d'alcool dont on peut régler la température. Les thermogrammes (*fig. a* et *b*), obtenus respectivement à la cristallisation et à la fusion d'une gouttelette de 590 μm de diamètre sont reproduits à titre d'exemple sur la figure, l'élongation θ du galvanomètre étant donnée en fonction du temps t.

En A (*fig. b*) la fusion commence; AB est une droite dont la pente est proportionnelle à la vitesse de chauffage; la courbe BC peut être représentée analytiquement par la somme de deux fonctions exponentielles.

L'aire du thermogramme, indépendante de la vitesse de chauffage comprise entre 1 et 5°C/mn, est proportionnelle à la chaleur latente de fusion de la phase solide considérée.

On peut également vérifier que la cristallisation (*fig. a*) en gallium γ ou en gallium II est un phénomène « balistique » ([4]) et, dans ce cas, l'élongation maximale θ_m est pratiquement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée.

A partir de ces mesures, nous avons déterminé la chaleur latente de fusion L_γ de la phase métastable Ga γ : $L_\gamma = 8{,}35 \pm 0{,}15$ cal/g. Elle est très voisine de celle du gallium II ($L_{II} = 9{,}09 \pm 0{,}03$ cal/g).

Lorsque la phase stable Ga I a pu être obtenue dans les mêmes conditions opératoires, nous avons mesuré sa chaleur latente de fusion; la valeur trouvée $L_I = 19{,}2 \pm 0{,}3$ cal/g est en bon accord avec les données de la littérature : 19,14 ([7]), 19,16 ([8]) et 19,20 ([9]).

Une étude récente montre que le gallium possède une modification stable aux pressions supérieures à 30 kbars : le gallium III ([10]). Nous avons déjà signalé [([2]), ([5])] que l'extrapolation linéaire de la courbe d'équilibre Ga III-liquide permet de localiser le point de fusion à — 37,5°C de la forme Ga III qui apparaîtrait à la pression atmosphérique. Nous présumons que cette phase Ga III métastable est identique à Ga γ; si cette hypothèse est justifiée, on peut utiliser la valeur de la pente $dT/dP = 2{,}75$°C/kbar de la courbe de fusion de Ga III, au point triple liquide-Ga II-Ga III, pour déterminer la densité de Ga γ en appliquant la relation de Clapeyron; on trouve que cette masse volumique est de l'ordre de 6,3 g/cm³. Mais seules des mesures directes de densité, rendues délicates par le fait que la forme instable γ ne peut être obtenue que sur des échantillons de très faible volume, permettront de vérifier notre hypothèse.

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) L. Bosio, A. Defrain et I. Epelboin, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 10, 1962, p. 876.
([2]) L. Bosio et A. Defrain, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([3]) A. Tian, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 427; *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 705.
([4]) E. Calvet, *Traité de Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
([5]) L. Bosio et A. Defrain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 901.
([6]) A. Defrain, *Thèse*, éditions *Métaux et Corrosion*, Paris, 1960.
([7]) W. A. Roth, I. Meyer et H. Zeumer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1214, 1933, p. 309.
([8]) G. B. Adams, H. L. Johnston et E. C. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4784.
([9]) J. P. Bros, E. Calvet et C. Prunier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 171.
([10]) A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton et G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 7.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTRICITÉ. — *Décharge d'une jonction au silicium en régime de forte injection.* Note (*) de MM. **Ahmed Marrekchi** et **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Léopold Escande.

Une jonction *p-n* au silicium préalablement polarisée en direct présente un phénomène de double régime de décharge. La transition entre ces deux régimes semble être liée au potentiel de barrière de la jonction.

Une jonction *p-n* au silicium est polarisée en direct suffisamment pour qu'une conduction se manifeste. On isole brusquement la source, et la jonction se trouve alors fermée sur une résistance extérieure. La variation de la tension V (t) à ses bornes présente alors un phénomène de décharge selon deux régimes distincts séparés par une transition.

Ce phénomène est lié directement à l'injection des porteurs minoritaires de part et d'autre de la région de charge d'espace, laquelle est réduite dans le cas d'une polarisation directe. La première partie de la décharge montre une décroissance quasi linéaire de la tension V (t) (*fig.* 1). La durée de vie

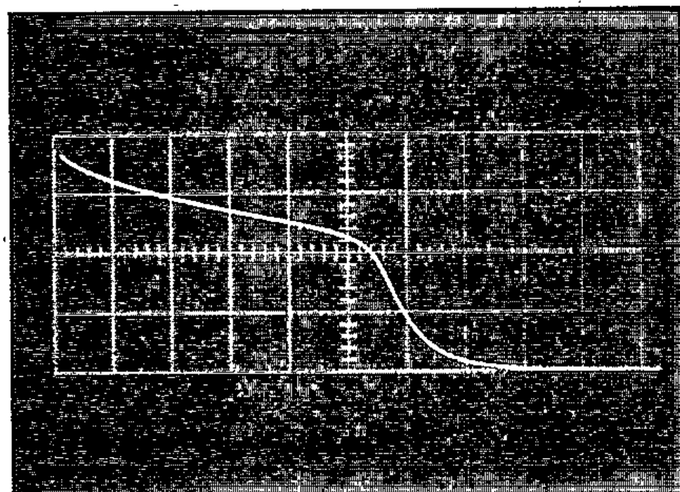


Fig. 1.
Ordonnée : 0,2 V par division.
Abscisse : 20 μs par division.

moyenne τ des porteurs minoritaires dans la région n (donc les trous), est fonction de la densité de ceux-ci. Si τ est supposée en première approximation constante, l'équation de Boltzmann reliant V (t) aux densités des porteurs minoritaires (1) et l'équation de diffusion donnent

$$\frac{d\mathrm{V}(t)}{dt} \simeq -\frac{k\mathrm{T}}{e}\cdot\frac{1}{\tau}.$$

La durée de ce premier régime dépend essentiellement de la résistance sur laquelle la jonction est fermée (*fig.* 2). Elle est d'autant plus réduite que cette résistance est faible.

La deuxième partie de la décharge présente un caractère nettement capacitif. La mise en parallèle sur la résistance de décharge d'une capacité supplémentaire met ce fait en évidence. Le tracé de la courbe Log C $= f(t)$

montre que c'est une décharge non linéaire [2] d'une jonction *p-n* polarisée en direct en dessous de la barrière de potentiel, à condition d'ajouter à la capacité de transition une capacité de diffusion.

Ces deux régimes de décharge sont séparés par une transition dont le niveau semble être une caractéristique intrinsèque de la jonction. En effet, ce niveau varie peu avec la résistance extérieure et est indépendant de la capacité extérieure en parallèle sur la jonction.

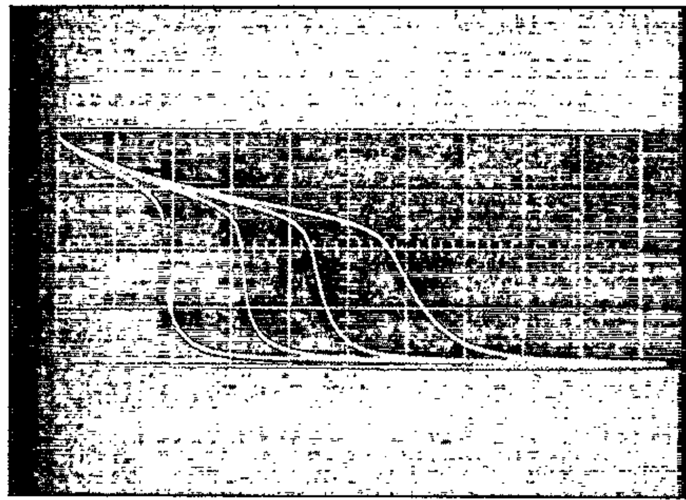


Fig. 2.
Ordonnée : 0,2 V par division.
Abscisse : 20 μs par division.

Pour une résistance assez élevée mais permettant néanmoins l'observation du phénomène, l'expérience montre que le niveau de cette transition correspond à la valeur du potentiel de barrière Φ de la jonction.

Par ailleurs, Φ peut être déterminé de la façon suivante : La capacité de transition d'une jonction *p-n* peut être écrite sous la forme

$$C = A(\Phi - V)^{-\alpha},$$

avec $\alpha = 0{,}5$ pour une jonction abrupte.

C (V) étant mesurée soit au Q-mètre, soit au Pont de Sauty à polarisation variable; Φ est déterminé par approximation successive, de façon à rendre la courbe $\text{Log}\, C = f[\text{Log}\,(\Phi - V)]$ linéaire.

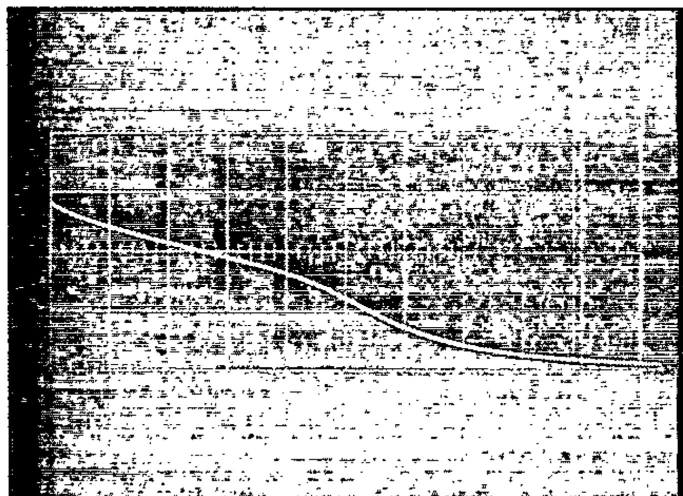


Fig. 3.
Ordonnée : 0,2 V par division.
Abscisse : 10 μs par division.

Nos expériences ont porté sur une série de varactors type SC « Transitron » et sur des diodes pour commutation rapide type 1 N. 3576. La méthode de linéarisation pour une diode 1 N. 3576 donne $\Phi = 0{,}47$ V. La courbe de décharge sur des résistances supérieures à 200 kΩ présente une transition pour $V \simeq 0{,}46$ V.

Par ailleurs, des diodes de redressement au silicium de type courant (OA. 202, OA. 214, etc.) présentent le même phénomène. La figure 3, relative à une diode OA. 214, montre une transition à 0,3 V. La méthode de linéarisation donne pour Φ la valeur de 0,31 V.

Il y a donc lieu de penser que c'est là un moyen rapide d'accéder à la détermination du potentiel de barrière d'une jonction au silicium avec une bonne approximation.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) *The Use of P. L. N. structures in Investigations of Transient Recombinaison from High Injection Levels in Semiconductors* (L. W. Davies, *Proc. Inst. Radio Engrs*, novembre 1963).

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2554.

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Configurations magnétiques d'un ferrimagnétique en fonction du champ.* Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

Un ferrimagnétique isotrope à deux sous-réseaux antiparallèles présente à champ croissant les configurations successives : antiparallèle, oblique, saturée. On décrit le mécanisme de rotation de la configuration oblique dont la susceptibilité est indépendante du champ.

Considérons une substance ferrimagnétique composée de deux sous-réseaux d'aimantation M et M' tel que $M > M'$, couplés par un champ d'échange de coefficient $n > 0$ et placée dans un champ magnétique H de direction fixe. Ne tenant compte que de l'énergie d'échange et de celle du champ extérieur, et désignant par θ et θ' les angles que font M et M' avec la direction fixe du champ, l'énergie libre s'écrit :

$$E = nMM'\cos(\theta - \theta') - H(M\cos\theta + M'\cos\theta').$$

Les états d'équilibre réalisés en fonction de H à des températures telles que dM/dT et dM'/dT soient négligeables se déduisent de la discussion des conditions $E'_\theta = E'_{\theta'} = 0$, $E''_\theta > 0$, $E''_\theta E''_{\theta'} - E''^2_{\theta\theta'} > 0$, à énergie libre la plus petite possible.

On montre ainsi qu'il existe trois types de configurations possibles qui se succèdent à champ croissant (*fig.* 1). La première ferrimagnétique, avec $\theta = 0$ et $\theta' = \pi$, est stable pour des champs $H < n(M - M')$. Lorsque H dépasse cette valeur le système adopte la seconde configuration où M et M' sont obliques par rapport à la direction du champ, θ et θ' variant en fonction de H suivant les expressions

$$\cos\theta = \frac{H^2 + n^2(M^2 - M'^2)}{2HnM}, \qquad \cos\theta' = \frac{H^2 - n^2(M^2 - M'^2)}{2HnM'}$$

qui traduisent, une rotation progressive de M' à partir de $\theta' = \pi$ vers $\theta' = 0$ lorsque H croît de $n(M - M')$ à $n(M + M')$, tandis que M s'éloigne d'abord de la direction du champ lorsque H dépasse $n(M - M')$ jusqu'à ce que $\cos\theta = \sqrt{1 - M'^2/M^2}$ pour $H = n\sqrt{M^2 - M'^2}$ et que simultanément $\theta = \pi/2$, pour s'en rapprocher à nouveau jusqu'à $\theta = 0$ lorsque $H = n(M + M')$ (*fig.* 2). Dans cette configuration l'aimantation dans la direction du champ est

$$I = M\cos\theta + M'\cos\theta' = \frac{H}{n} \qquad \text{soit} \quad \chi = \frac{1}{n};$$

la susceptibilité est indépendante de H et égale à la susceptibilité de rotation d'un antiferromagnétique (1), tandis que l'aimantation dans une direction normale au champ est constamment nulle.

La troisième configuration qui est du type saturé avec $\theta = \theta' = 0$ est stable pour $H > n(M + M')$. La courbe d'aimantation est entièrement réversible. On remarque que l'observation expérimentale d'une telle courbe permet le calcul immédiat de M, M' et n.

Dans une approche plus précise du problème il conviendrait de tenir compte de l'énergie d'anisotropie du système. Pour un cristal uniaxe, en désignant maintenant par θ et θ' les angles que font M et M' avec l'axe, parallèle à la direction du champ, on obtient l'expression suivante pour l'énergie libre en négligeant les couplages de type dipolaire :

$$E = n MM' \cos(\theta - \theta') + K \sin^2\theta + K' \sin^2\theta' - H(M\cos\theta + M'\cos\theta').$$

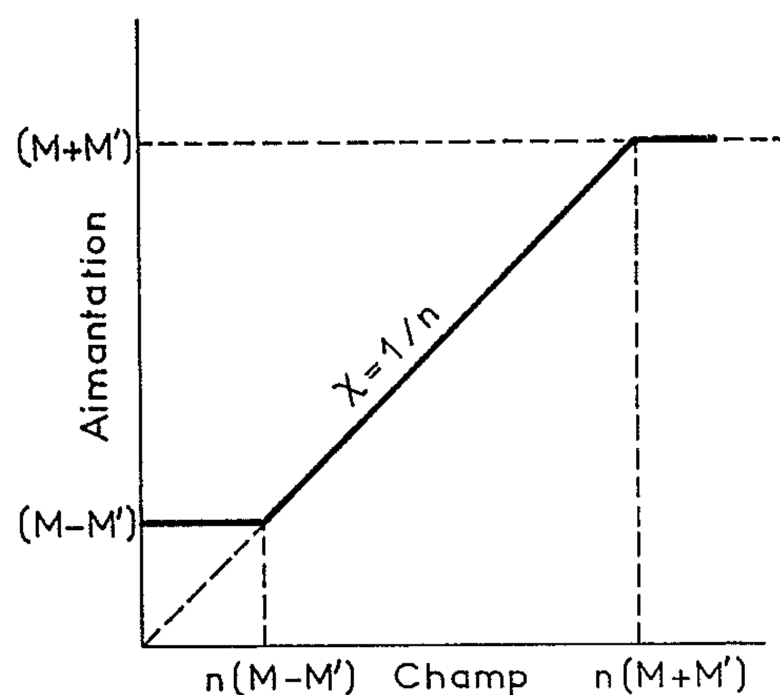


Fig. 1.

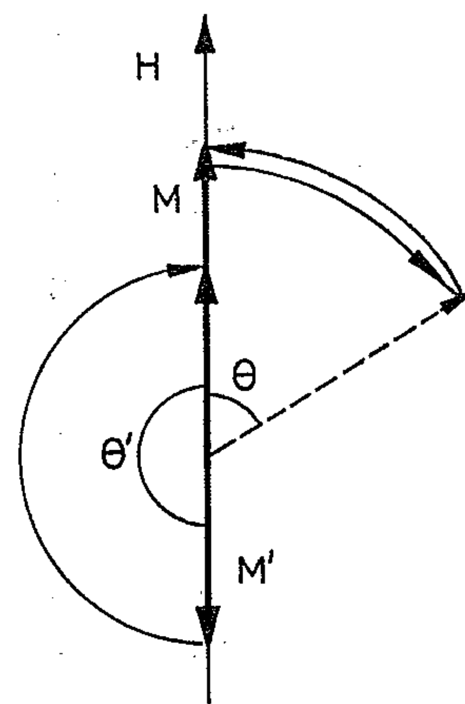


Fig. 2.

Si l'on vérifie aisément que les configurations ferrimagnétiques et saturées dérivent encore de cette expression il n'en est pas de même en ce qui concerne la configuration oblique par suite de la complexité des calculs. On peut toutefois s'attendre à un comportement du système en fonction du champ voisin de celui du cas précédent, les configurations possibles se succédant à champ croissant comme chez les antiferromagnétiques [1] : suivant l'importance relative de K et K' par rapport à nMM' la configuration ferrimagnétique sera plus ou moins longtemps conservée lorsque H croît pour rejoindre en un champ seuil une configuration oblique qui donnera progressivement suite à la configuration saturée. Lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe du cristal ces phénomènes sont précédés par la rotation de M et M' en position antiparallèle vers la direction du champ avec une susceptibilité $\chi = (M - M')^2/2(K + K')$.

(*) Séance du 11 mai 1964.

[1] L. NÉEL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549; *Nuovo Cimento*, 6, n° 10, Suppl. 1957, p. 942-960.

(*Laboratoire Pierre-Weiss
de l'Institut de Physique de Strasbourg.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Autofocalisation par champ quadrupolaire dans les accélérateurs linéaires à tubes de glissement.* Note (*) de M. **Daniel Boussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un accélérateur linéaire à tubes de glissement, le groupement des particules autour de la particule type se fait au détriment de la focalisation. Sous certaines conditions, cette difficulté peut être levée si l'on renonce au caractère purement cylindrique des tubes de glissement.

Cette possibilité, envisagée tout d'abord par Vladimirskii [1] a été reprise récemment par Lapostolle [2]. Nous nous proposons d'étudier la dynamique du mouvement des ions dans certaines structures possédant localement une symétrie quadrupolaire. Nous nous placerons dans le cas d'accélérateurs de type « Sloan et Lawrence » pour lesquels ce système de focalisation paraît être le plus intéressant et nous nous limiterons au domaine non relativiste.

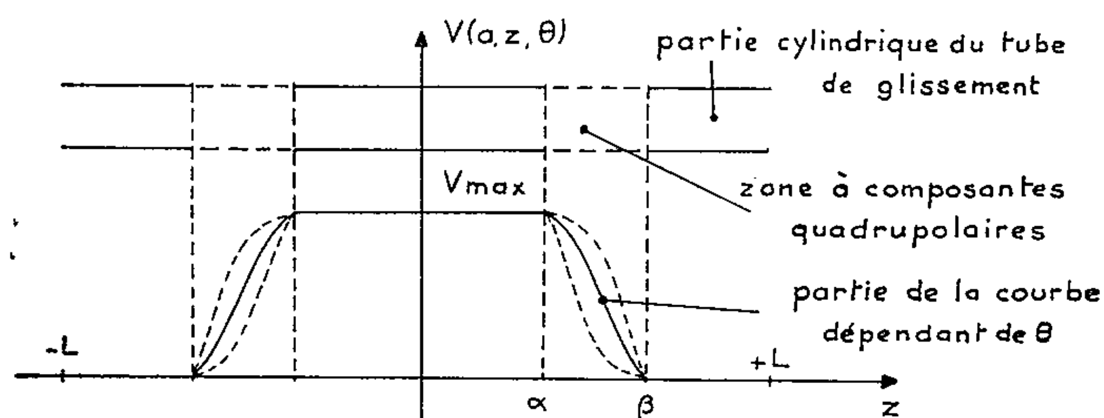


Fig. 1.

Représentation du potentiel dans une coupure. — Les fréquences de fonctionnement des accélérateurs d'ions étant faibles, il est légitime de négliger le champ magnétique associé au champ électrique. De même celui-ci pourra être calculé, dans une coupure, au moyen de l'équation de Laplace.

Oz étant l'axe de l'accélérateur, nous supposerons que l'on connaît la fonction potentiel $V(r, z, \theta)$ sur la surface latérale d'un cylindre $r = a$. Nous voyons donc que cette représentation s'applique plus particulièrement aux tubes de glissement cylindriques dont les extrémités ont été modifiées pour donner une structure quadrupolaire plutôt qu'au système à tubes rectangulaires proposé par Lapostolle [2].

D'après l'équation de Laplace le potentiel peut se développer en une série double de Fourier :

$$V(r, z, \theta) = \sum_n \sum_m A_{mn} \frac{I_n\left(\frac{m\pi r}{L}\right)}{I_n\left(\frac{m\pi a}{L}\right)} \cos m \frac{\pi z}{L} \cos n\theta.$$

On a

$$V(a, z, \theta) = \sum_n \sum_m A_{mn} \cos m \frac{\pi z}{L} \cos n\theta.$$

Le développement ne comprend que des termes en cosinus (choix convenable des origines en z et θ); n est toujours pair (symétrie quadrupolaire en θ). Dans la région α, β, la répartition du potentiel sur le cylindre $r = a$ dépendra de θ selon la forme des extrémités des tubes de glissement.

CALCUL DES ÉLÉMENTS DU MOUVEMENT. — *a. Gain d'énergie par coupure.* — Si Φ_0 est la phase de la particule synchrone par rapport au champ H. F., le gain d'énergie pour deux coupures W s'exprime par

$$W = e\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} E_0(t)\sin(\omega t - \Phi_0)\,dt.$$

La fonction $E_0(t)$ comme $E_0(z)$ étant symétrique par rapport à l'origine, on obtient, en tenant compte de la relation de synchronisme entre t et z :

$$W = e\cos\Phi_0\int_{-L}^{+L} E_0(z)\sin\frac{\pi z}{L}\,dz.$$

Or

$$E_0(z) = -\frac{\partial V}{\partial z} = \sum_n\sum_m \frac{m\pi}{L}A_{mn}\sin m\frac{\pi z}{L}\cos n\theta\,\frac{I_n\left(\frac{m\pi r}{L}\right)}{I_n\left(\frac{m\pi a}{L}\right)}.$$

Il reste donc les seuls termes d'ordre $m = 1$ dans le développement

$$W = e\cos\Phi_0\,\pi\sum_n \cos n\theta\,A_{1n}\frac{I_n\left(\frac{\pi r}{L}\right)}{I_n\left(\frac{\pi a}{L}\right)}.$$

b. Mouvement radial dans les plans méridiens $\theta = 0$ *et* $\theta = \pi/2$. — En limitant le développement de E_r au premier terme, l'équation du mouvement dans un plan méridien s'écrit

$$r'' = \frac{e}{m}r\left(\frac{\partial E r}{\partial r}\right)_{r=0}\sin(\omega t - \Phi_0).$$

Pour pouvoir par la suite appliquer commodément un traitement matriciel, il est intéressant de calculer la percussion que fournit une seule coupure (pour deux coupures successives les composantes quadrupolaires sont égales et opposées mais l'effet global d'une série de telles lentilles sur une particule peut être convergent) :

$$P = \frac{\Delta r'}{r} = \frac{e}{m}\int_0^{\frac{T}{2}}\left(\frac{\partial E_r}{\partial r}\right)_{r=0}\sin(\omega t - \Phi_0)\,dt.$$

Or

$$\frac{\partial E_r}{\partial r} = -\sum_n\sum_m A_{mn}\frac{m^2\pi^2}{L^2}\,\frac{I''_n\left(\frac{m\pi r}{L}\right)}{I_n\left(\frac{m\pi a}{L}\right)}\cos m\frac{\pi z}{L}.$$

D'après les relations de récurrence entre fonctions de Bessel, les deux seuls termes non nuls pour $r = 0$ sont obtenus pour $n = 0$ et $n = 2$, ce qui correspond d'une part à la percussion « circulaire » défocalisante et d'autre part, à la percussion « quadrupolaire » recherchée.

Pour la percussion circulaire, on trouve aisément, à cause des relations de symétrie (pour $n = 0$, m est toujours impair à cause de la symétrie par rapport au point $z = L/2$) :

$$P_0 = \frac{e}{m} \frac{\sin \Phi_0}{4} \frac{T}{2} \frac{\pi^2}{L^2} A_{10} \frac{1}{I_0\left(\frac{\pi a}{L}\right)}.$$

Remarquons que pour $n = 2$ et $m = 0$ le rapport $I_n(m\pi r/L)/I_n(m\pi a/L)$ vaut r^2/a^2, donc le terme $n = 2$ et $m = 0$ dans le développement de $\partial E_r/\partial r$ vaut $2A_{02}/a^2$. Par suite, et à cause des relations de symétrie (pour $n = 2$, m est pair) on obtient pour la percussion quadrupolaire P_2 :

$$P_2 = \pm \frac{e}{m} \cos \Phi_0 \int_0^{\frac{T}{2}} \left(\frac{2A_{02}}{a^2} + \sum_m A_{m2} \frac{m^2\pi^2}{4L^2} \frac{1}{I_2\left(\frac{m\pi a}{L}\right)} \cos m\omega t \right) \sin \omega t \, dt.$$

Pour poursuivre, nous allons remplacer $\sin \omega t$ dans l'intervalle 0, $T/2$ par son développement

$$\sin \omega t = \frac{2}{\pi}\left(1 - \frac{2}{3}\cos 2\omega t - \frac{2}{15}\cos 4\omega t - \ldots\right).$$

Les termes non nuls de la série obtenue décroissent sensiblement comme $1/m^4$. On peut donc, avec une excellente approximation, se limiter aux deux premiers. Dans ces conditions, et en remplaçant $I_2(z)$ par $z^2/8$, on obtient

$$P_2 \cong \pm \frac{e}{m} \cos \Phi_0 \frac{2T}{\pi a^2} \left(A_{02} - \frac{A_{22}}{3} \right).$$

On pourrait de la même manière calculer la percussion longitudinale, responsable de la stabilité axiale. Néanmoins les mêmes simplifications n'interviennent pas, et il serait alors préférable d'effectuer le calcul sur des cas particuliers.

Exemple d'un cas particulier. — Nous appliquerons ces résultats au cas de tubes de glissement cylindriques dont les extrémités planes sont prolongées par deux « doigts » qui fournissent la composante de champ quadrupolaire (*fig.* 2).

Dans ces conditions le potentiel sur le cylindre $r = a$ peut être représenté par la fonction de la figure 3.

Si la section des doigts est bien choisie, le développement ne comporte que des termes en 2θ. Cette représentation, valable si la longueur des doigts est grande devant celle de la coupure, peut sembler sujette à caution dans le cas inverse. Toutefois nous avons vérifié expérimentalement à la

cuve rhéographique que ce modèle reste convenable pour $2h = g$ (*fig.* 3). On trouve les expressions suivantes :

$$W = 2e\,V_m \cos\Phi_0 \cos\frac{\pi h}{L}\,\frac{\sin\frac{\pi}{2}\frac{g}{L}}{\frac{\pi}{2}\frac{g}{L}}\,\frac{I_0\left(\frac{\pi r}{L}\right)}{I_0\left(\frac{\pi a}{L}\right)},$$

$$P_0 = \frac{e}{m} V_m \sin\Phi_0 \frac{\pi T}{4L^2}\,\frac{\sin\frac{\pi}{2}\frac{g}{L}}{\frac{\pi}{2}\frac{g}{L}}\,\frac{\cos\frac{\pi h}{L}}{I_0\left(\frac{\pi a}{L}\right)},$$

$$P_2 = \pm \frac{e}{m} V_m \cos\Phi_0 \frac{T}{\pi a^2}\left(\frac{2h}{L} + \frac{2}{3\pi}\sin\frac{2\pi h}{L}\,\frac{\sin\frac{\pi g}{L}}{\frac{\pi g}{L}}\right).$$

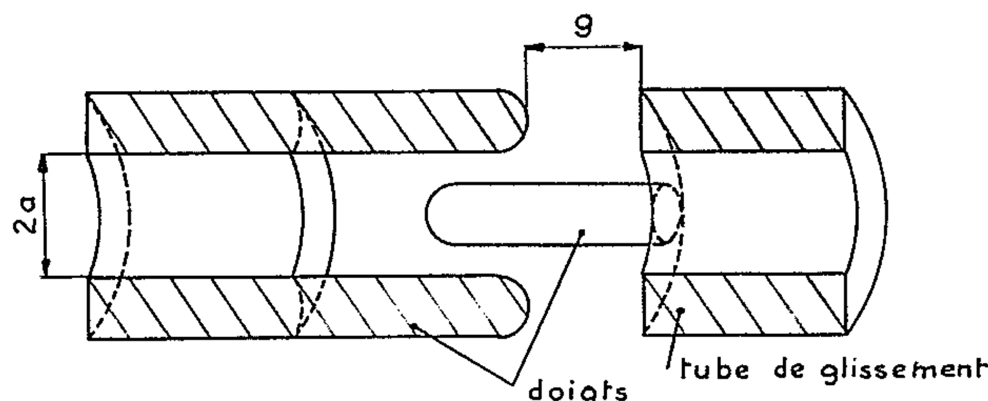


Fig. 2.

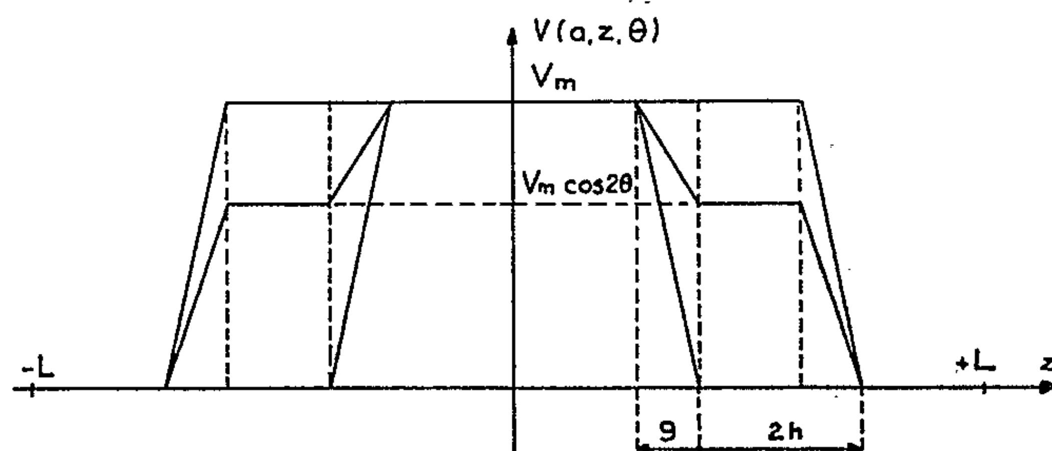


Fig. 3.

Au début de l'accélérateur, choisissons $L = 4a$, ce qui est un ordre de grandeur usuel; avec les valeurs $g = 2h = L/4$, on trouve pour $\Phi_0 = 30°$: $|P_2| \simeq 5|P_0|$. On voit donc que, même au début de la machine où les conditions sont les plus critiques l'effet quadrupolaire est prépondérant et la stabilité radiale peut être assurée sans difficulté.

Par rapport à une machine classique de même longueur l'énergie finale n'est réduite que par le facteur $\cos(\pi h/L)$ qui vaut 0,925. La limitation la plus importante paraît être le claquage dans les coupures.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Vladimirskii, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, n° 3, 1956, p. 35.

(2) Lapostolle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5294.

(*Institut d'Électronique de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Polarisabilité électronique de l'ion* OH^-. *Application à l'effet Raman.* Note (*) de MM. **Gérard-William Cohen-Solal**, **André Bassompierre** et **Charles Bouhet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons déterminé les valeurs propres de l'énergie des états électroniques Σ de l'ion OH^- en fonction de la distance interatomique R. Nous en déduisons l'expression de la polarisabilité électronique responsable de la diffusion Raman d'un cristal contenant des groupements OH à peu près libres.

1. *Énergie des états électroniques de* OH^-. — Nous considérons le groupement OH^- comme formé d'ions de charges efficaces $Z_1 e$ et $Z_2 e$, et d'un électron de valence soumis au potentiel de ces charges, supposé coulombien. Nous négligeons tout effet de spin. Nous avons séparé les mouvements électroniques des mouvements nucléaires suivant l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous devons alors chercher les valeurs propres de l'hamiltonien $H_0 = T_e + \Phi$, où T_e représente l'énergie cinétique de l'électron $-\hbar^2\Delta/2m$ (m, masse de l'électron) et Φ l'énergie potentielle totale du groupement. En désignant par r_1 et r_2 les distances de l'électron au centre des ions, nous avons

$$\Phi = -\frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} + V(R),$$

où V(R) est l'énergie potentielle des ions. L'équation aux valeurs propres de H_0 se sépare en utilisant un système de coordonnées elliptiques $[\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$, $\mathrm{tg}\,\varphi = y/x$, l'axe Oz étant dirigé suivant $OH = R]$; nous avons ainsi

$$(1)\quad H_0 = -\frac{2\hbar^2}{mR^2(\xi^2-\eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2-1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta} + \left(\frac{1}{\xi^2-1} + \frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] - \frac{2e^2}{R}\left[\frac{Z_1}{\xi+\eta} + \frac{Z_2}{\xi-\eta}\right] + V(R).$$

En prenant les fonctions propres de H_0 de la forme

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = X(\xi)\, Y(\eta)\, Z(\varphi),$$

les variables se séparent et, H_0 étant invariant dans les rotations autour de l'axe OH, nous obtenons $Z \sim e^{is\varphi}$, où s est un entier positif ou négatif.

Nous ne considérerons désormais que les états Σ pour lesquels $s = 0$. Dans ce cas, à l'aide d'une constante de séparation λ, et des paramètres $\alpha = (me^2R/\hbar^2)$ et $\varepsilon = (mR^2/2\hbar^2)[V(R) - E]$, nous avons les équations

$$(2)\quad \frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{dX}{d\xi} + [\alpha(Z_1+Z_2)\xi - \varepsilon\xi^2 - \lambda]X = 0,$$

$$(3)\quad \frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{dY}{d\eta} + [\alpha(Z_1-Z_2)\eta + \varepsilon\eta^2 + \lambda]Y = 0.$$

La solution asymptotique de (2) est de la forme $e^{-\xi\sqrt{\varepsilon}}$; comme les fonctions propres de H_0 doivent être nulles lorsque ξ tend vers l'infini, ε doit être positif. Dans le premier terme de (2) nous négligeons 1 devant ξ^2 : la suite du calcul nous a montré que cette approximation est légitime. Les solutions convergent dans le seul cas où, ε étant positif, la quantité $\left|-\varepsilon+\left[\alpha(Z_1+Z_2)/2\sqrt{\varepsilon}\right]\right|$ est égale à un entier $\nu \geq 1$. On en déduit la valeur de ε et l'expression de l'énergie des états électroniques $E_{e\nu}=E_\nu-V(R)$ qui est une fonction de R :

$$(4)\qquad E_{e\nu}=-\frac{e^2(Z_1+Z_2)}{R}-\frac{\hbar^2\nu^2}{mR^2}\left[1-\sqrt{1+\frac{2me^2R}{\hbar^2\nu^2}(Z_1+Z_2)}\right].$$

Pour un groupement diatomique hétéronucléaire tel que OH^- $(Z_1+Z_2=-1)$, les transitions spectrales $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$ sont permises; les fréquences de ces transitions induites par un rayonnement électromagnétique, entre les états ν et $\nu+1$, sont données d'après (4) par

$$(5)\qquad \nu_{\nu,\nu+1}=\frac{\hbar^2}{2\pi mR^2}\left[(\nu+1)^2\sqrt{1-\frac{2me^2R}{\hbar^2(\nu+1)^2}}-\nu^2\sqrt{1-\frac{2me^2R}{\hbar^2\nu^2}}-(2\nu+1)\right].$$

Ces fréquences électroniques sont des fonctions de la distance internucléaire R. Aux températures ordinaires, nous pouvons négliger l'anharmonicité; R varie harmoniquement autour d'une distance d'équilibre R_0 telle que $R-R_0=\Delta R\cos\omega t$, ω étant la fréquence propre de l'oscillateur O—H. En développant $\nu_{\nu,\nu+1}$ au voisinage de R_0 et en ne conservant que les termes du premier ordre en ΔR, nous avons en nombres d'ondes :

$$(6)\qquad \nu'_{\nu,\nu+1}=\frac{e^2}{2\pi c\hbar R_0}\left[\sqrt{1-\frac{2me^2R_0}{\hbar^2\nu^2}}-\sqrt{1-\frac{2me^2R_0}{\hbar^2(\nu+1)^2}}\right]\frac{\Delta R}{R_0}\cos\omega t$$
$$+\frac{\hbar}{2\pi cmR_0^2}\left[(\nu+1)^2\sqrt{1-\frac{2me^2R_0}{\hbar^2(\nu+1)^2}}-\nu^2\sqrt{1-\frac{2me^2R_0}{\hbar^2\nu^2}}-(2\nu+1)\right]\left(1-\frac{\Delta R}{R_0}\cos\omega t\right).$$

A chaque état électronique ν correspond une distance interatomique d'équilibre $R_{0\nu}$ pour laquelle l'énergie totale E_ν doit être minimale. La valeur observée [1] de 0,976 Å pour R_0 à la température ordinaire conduit à la valeur $\nu=2$. D'autre part, nous savons qu'à la température ordinaire $\Delta R/R_0$ est à peu près égal à $(\hbar/2\mu\omega R_0^2)^{1/2}$ (μ, masse réduite des ions), d'où pour la transition $2\to3$:

$$(7)\qquad \nu'_{2,3}=(51\,576+16\,859\cos\omega t)\ \text{cm}^{-1}.$$

Des mesures [2] faites à 30°C fournissent pour la fréquence d'absorption électronique de OH^- la valeur de $5{,}2.10^4\ \text{cm}^{-1}$ en bon accord avec notre résultat.

....

2. *Polarisabilité électronique de* OH^-. — La polarisabilité d'un système se trouvant dans un état v s'exprime par la formule [3] :

$$\alpha_i = \frac{2e^2}{3\hbar} \sum_u |\langle v | r_i | u \rangle|^2 \frac{\omega_{vu}}{\omega_{vu}^2 - \Omega^2} \qquad (i = x, y, z), \tag{8}$$

Ω est la fréquence du rayonnement électromagnétique qui agit sur le système; l'élément de matrice $-e\langle v | r_i | u \rangle$ du moment électrique est indépendant du repère, les vecteurs $|u\rangle$ et $|v\rangle$ étant orthogonaux. Pour calculer (8) nous pouvons remplacer en première approximation ω_{vu} par sa valeur moyenne ω_v sur tous les états u. L'expression (8) devient

$$\alpha_i(R) = \frac{2e^2}{3\hbar} \langle v | r_i^2 | v \rangle \frac{\omega_v(R)}{\omega_v^2(R) - \Omega^2}. \tag{9}$$

Il suffit donc de calculer la valeur moyenne des r_i^2 dans l'état v. En développant $\alpha_i(R)$ au voisinage de R_0 nous obtenons au premier ordre :

$$\begin{aligned} \alpha_i(R) = \alpha_i(R_0) + \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial R}\right)_{R_0} \Delta R \cos\omega t = \frac{2e^2}{3\hbar} \langle v | r_i^2 | v \rangle \frac{\omega_v(R_0)}{\omega_v^2(R_0) - \Omega^2} \\ - \frac{2e^2}{3\hbar} \langle v | r_i^2 | v \rangle \frac{\omega_v^2(R_0) + \Omega^2}{[\omega_v^2(R_0) - \Omega^2]^2} \left(\frac{d\omega_v}{dR}\right)_{R_0} \Delta R \cos\omega t. \end{aligned} \tag{10}$$

On peut vérifier que le dernier terme de (10) est responsable de l'effet Raman. Comme OH est de symétrie cylindrique nous avons

$$\left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial R}\right)_{R_0} = \left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial R}\right)_{R_0}.$$

Pour l'état $v = 2$ nous trouvons

$$\frac{\left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial R}\right)_{R_0}}{\left(\frac{\partial \alpha_x}{\partial R}\right)_{R_0}} = \frac{\left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial R}\right)_{R_0}}{\left(\frac{\partial \alpha_y}{\partial R}\right)_{R_0}} = \frac{\langle 2 | z^2 | 2 \rangle}{\langle 2 | x^2 | 2 \rangle} \# 5,$$

en bon accord avec nos expériences [4] qui donnent la valeur de 4,8 pour ce rapport [5].

(*) Séance du 11 mai 1964.

[1] HERZBERG, Spectra of diatomic molecules.

[2] JORTNER, RAZ et STEIN, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1455.

[3] EYRING, WALTER et KIMBALL, *Quantum Chemistry*.

[4] Les résultats de nos expériences feront l'objet d'une prochaine Note.

[5] A partir des résultats expérimentaux obtenus par L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu sur ClO_4Li, $3H_2O$ (*Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 571), Chapelle et Galy (*Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1653) ont trouvé $\varepsilon_z = (\partial\alpha_z/\partial R)_{R_0} \sim 0{,}43$; $\varepsilon_x = (\partial\alpha_x/\partial R)_{R_0} = \varepsilon_y \sim 0{,}095$, ce qui donne $\varepsilon_z/\varepsilon_x = 4{,}52$.

(*Laboratoire de Physique de l'État cristallin de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Fréquence et intensité des bandes d'absorption $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$ dans l'acide phénylpropiolique et quelques-uns de ses dérivés fonctionnels.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré les intensités intégrées des bandes de vibration de valence $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$ dans des composés de type C_6H_5—C≡C—Y [Y = C(O)X, Y = C≡N] et tenté de les relier à la nature du substituant X ou Y.

Il est difficile, d'après les données expérimentales de la littérature, de voir une loi de variation simple entre la fréquence de vibration de valence du groupement —C≡C— et la nature des groupements adjacents [(1), (2)]. Une corrélation a cependant été établie par Bayer (3) entre la fréquence $\nu_{C\equiv C}$ et la nature du substituant X dans les composés X—C≡C—H [$\nu_{C\equiv C}$ croît linéairement avec le coefficient de Taft σ^*_X quand X est un radical aliphatique; et croît linéairement avec le coefficient σ_Y de Hammett du groupement Y, quand X est un groupement phényle substitué Y—⟨φ⟩].

L'intensité A de la bande $\nu_{C\equiv C}$ a été l'objet d'un nombre réduit d'études [(3), (3'), (4), (5)]. Elle apparaît étroitement liée à la différence des polarités des deux liaisons voisines de la triple liaison (5). Une relation linéaire a été établie entre $A_{C\equiv C}$ et les coefficients de Taft $\sigma^*_{R'}$, des substituants R' dans les composés acétyléniques de type H—C≡C—R' (3) et R_3Ge—C≡C—R' (5).

La fréquence et l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ ont été étudiées par un assez grand nombre d'auteurs; il ressort [*voir* en particulier (1), (6), (7)], qu'elles dépendent essentiellement et de façon complexe des effets inductifs et mésomère des substituants.

Le tableau I rassemble les valeurs des fréquences et des intensités des bandes de vibration de valence $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$ des composés indiqués I, II, III, IV, V.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 112, à prisme de fluorure de lithium, pour les bandes $\nu_{C\equiv C}$ et à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à prisme de ClNa, pour les bandes $\nu_{C=O}$. Le solvant était du tétrachlorure de carbone anhydre avec des concentrations comprises entre 0,004 et 0,08 mole/l et des épaisseurs de cuves entre 0,0186 et 0,1 cm; les intensités ont été déterminées par la mesure directe, par pesée, de l'aire comprise sous la courbe d'absorption $\mathrm{Log}(T_0/T) = f(\nu)$, entre les limites ν_1 et ν_2, définissant un domaine de fréquences de 120 cm^{-1} autour du centre de la bande; les

TABLEAU I.

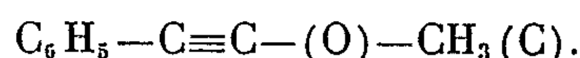
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=O(CCl_4)}$	$\nu_{C\equiv C}$		$\nu_{C\equiv C(CCl_4)}$	$A_{C=O}$	$A_{C\equiv C}$	σ^*_Y	σ^*_X	pK_a
I. $C_6H_5—C\equiv C—C(O)—NH_2$ (<...X...> : $C(O)—NH_2$)	**1648** (*)	**1689** (*)	**2226** (*)		**2213** (*)	$4,9_5$	$1,4_9$	–	–	H.NH$_2$ 30
	1608	1677	65		2250					
(C) $C_6H_5—C\equiv C—C(O)—CH_3$	–	1675	–		–	2,6	1,9	1,65	0	–
II. $C_6H_5—C\equiv C—C(O)—OCH_3$	1712	1719	2230		2231	$3,4_7$	2	2	1,45	H.OCH$_3$ ≃ 16
III. $C_6H_5—C\equiv C—C(O)—OH$	**1670**	**1688**	**2237**		**2235**	$6,6_3$	$3,6_8$	2,94	1,55	H.OH 14
	1718	1731	99		2304					
IV. $C_6H_5—C\equiv C—C(O)—Cl$	1733	1738	2204		2204	$3,6_4$	$3,9_2$	∼4,3 (**)	2,94	≃ H.Cl -- 7
			2280		**2278**					
V. $C_6H_5—C\equiv C—C\equiv N$ (<.......Y.......>)	–	–	2268	$C\equiv C$	2268	–	–	–	–	–
				+						
			2315	$C\equiv N$	2316		$1,7_7$ ($C\equiv C + C\equiv N$)			

(*) Les nombres en caractères gras correspondent aux bandes les plus intenses.

(**) $\sigma^*_{C(O)Cl}$ a été calculé à partir de σ^*_{OH}, σ^*_{COOH} et σ^*_{Cl} en admettant $\sigma^*_{COOH} - \sigma^*_{OH} = \sigma^*_{COCl} - \sigma^*_{Cl}$.

Les valeurs de A sont les moyennes de quatre à six mesures.

intensités sont exprimées en 10^7 mole^{-1}.cm; on a ajouté les valeurs correspondantes données par la littérature ([8]) pour le composé



$$C_6H_5-C\equiv C-(O)-CH_3\,(C).$$

Les trois dernières colonnes du tableau donnent les valeurs des coefficients de Taft ([9]) σ^*_Y et σ^*_X des substituants Y et X, et celles des pK_a des acides XH correspondants.

Ce tableau suggère les remarques suivantes :

1. *Intensité* ($A_{C\equiv C}$) *de la bande de vibration de valence* $C\equiv C$. — 1° $A_{C\equiv C}$ augmente dans le même sens que le « pouvoir donneur d'électrons » ou effet inductif mesuré par le coefficient σ^* du groupement Y ou du groupement X, pour les composés I, (C), II, III, IV, contenant le motif $-C_1\equiv C_2-C(O)-$ ou encore dans le même sens que l'acidité de l'acide XH (le pK_a de HCl est relatif à la solution aqueuse, les trois autres à l'ionisation du liquide pur).

Ceci est cohérent avec la distribution $C_1^+\equiv C_2^-$ des charges de la triple liaison dans ce motif [la détermination par la méthode LCAO des charges q_1 et q_2 des carbones C_1 et C_2 conduit à $q_1 = 0{,}963$, $q_2 = 1{,}003$ ([10])]; l'élément électronégatif X attire les électrons de la triple liaison, augmente sa dissymétrie électrique, et par suite l'intensité de la bande correspondante.

2° — $\sigma^*_{C\equiv N}$ a une valeur élevée et cependant l'intensité de la bande $\nu_{C\equiv C}$ dans ce composé n'est pas considérable; l'effet inductif de ce groupement sur la triple liaison adjacente ne semble plus être prépondérant.

2. *Intensité* $A_{C=O}$ *de la bande de vibration de valence* $C=O$. — 1° $A_{C=O}$ augmente, quand on passe du composé (C) aux composés II et IV, c'est-à-dire quand σ^* augmente. La polarité $C^+=O^-$ du dipôle ferait attendre une diminution de l'intensité, compte tenu de l'effet inductif seulement; on peut penser que l'effet mésomère du substituant X (plus grand pour Cl que pour OCH_3 et CH_3) l'emporte sur l'effet inductif et qu'il est responsable de cette augmentation d'intensité; Gutjahr ([7]) a observé un effet analogue pour les esters carboxyliques.

2° Les valeurs élevées de $A_{C=O}$ dans les composés I et III, sont probablement attribuables à de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires.

Les composés ayant servi aux mesures ont été préparés d'après les méthodes de la littérature I ([11]); II ([12]); III ([13]); IV ([14]); V ([15]).

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules.*

([2]) Mme R. Mathis-Noël, P. Mazerolles et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1955.

([3]) R. W. Bayer, *Thèse*, Purdue University PH.-D, 1961, microfilms, Inc. Ann. arbor, Michigan.

([3']) Pham Van Huong, *Thèse*, 1963, Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux (France).

([4]) R. Romanet et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 364.

(5) Mme R. MATHIS, Mme M. C. SERGENT, P. MAZEROLLES et F. MATHIS, *Spectrochim. Acta* (sous presse).

(6) H. W. THOMPSON et D. A. JAMESSON, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1333.

(7) L. GUTJARHR, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1209.

(8) Mme FONTAINE, Mme J. CHAUVELLIER et P. BARCHEWITZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2145.

(9) R. W. TAFT, Jr, *in* M. S. NEWMANN, *Steric effects in organic chemistry*, John Wiley, New York (chap. 13).

(10) Mme P. CASTAN et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.

(11) I. J. RINKES, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 39, 1920, p. 706.

(12) C. LIEBERMANN et H. SACHSE, *Ber.*, 24, 1891, p. 2589.

(13) *Organic Syntheses*, 6e éd., John Wiley, New York, 1945, Coll. vol. II, p. 515.

(14) F. STOKHAUSEN et L. GATTERMANN, *Ber.*, 25, 1892, p. 3537.

(15) C. MOUREU et I. LAZENNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906 (3), p. 525.

(Chimie Physique II, Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Constantes optiques du cuivre dans l'ultraviolet lointain, obtenues à partir de couches épaisses recouvertes d'un film mince de fluorure de lithium.* Note (*) de MM. **André Seignac**, **Marcel Priol** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les constantes optiques de couches évaporées de cuivre ont été déterminées pour le domaine 3,5-10 eV à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous l'incidence normale de couches évaporées de cuivre seul et de cuivre recouvert d'une mince couche de fluorure de lithium. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le cuivre électrolytique. Il y a également bon accord avec les pertes caractéristiques des électrons dans le cuivre.

De récents travaux théoriques (1) sont relatifs à l'étude de la surface de Fermi et des bandes d'énergie des métaux. D'autre part, les pertes caractéristiques des électrons dans un certain nombre d'éléments ont été déterminées ces dernières années [(2), (3)]. Il semble qu'il soit intéressant de pouvoir comparer ces résultats aux propriétés optiques expérimentales dans l'ultraviolet lointain.

Nos travaux sont relatifs au cuivre, métal noble de structure simple, pour lequel les seuls résultats récents sont ceux d'Ehrenreich et Philipp (4) sur du cuivre électrolytique. Nous avons déterminé les constantes optiques (n, indice de réfraction; k, indice d'extinction) dans le domaine 3,5-10 eV pour des couches épaisses évaporées sous vide (les valeurs de n et k sont alors pratiquement indépendantes d'une petite variation d'épaisseur). Le principe de la méthode a déjà été donné (5). Il consiste à mesurer le pouvoir réflecteur sous incidence normale du cuivre seul, puis du cuivre recouvert d'une mince couche de diélectrique transparent d'indice et d'épaisseur connus. Une construction graphique simple donne rapidement les constantes optiques du métal support.

Les évaporations ont été faites dans un vide de 5.10^{-6} mm de mercure sur des supports de pyrex à la température ordinaire. La pureté du cuivre utilisé est 99,999 %. La durée des évaporations, à partir de creusets de molybdène, varie entre 7 et 20 s, les évaporations les plus rapides conduisant aux valeurs les plus élevées du pouvoir réflecteur (l'augmentation est d'environ 5 % à 6 eV pour un temps d'évaporation passant de 20 à 7 s). L'épaisseur des couches est comprise entre 800 et 1000 Å; elle a été déterminée par microscopie interférentielle et contrôlée au cours de l'évaporation à l'aide d'un quartz piézoélectrique (6). A chaque évaporation, deux couches de cuivre ont toujours été évaporées simultanément de façon à disposer, pour chaque série de mesures, d'une couche de cuivre seul, et d'une couche de cuivre obtenue dans les mêmes conditions et recouverte de diélectrique. Cela nous a permis de vérifier la reproductibilité de nos couches pour des conditions d'évaporation identiques. Le fluorure de lithium est également évaporé à partir d'un creuset de

molybdène à une vitesse d'environ 50 Å à la seconde. Un dispositif de contrôle optique, construit au laboratoire ([7]), permet de suivre la formation de la couche pendant l'évaporation, selon une méthode déjà décrite ([8]). En utilisant une lumière monochromatique de 4 050 Å dirigée sur une plaquette de pyrex dépolie sur la face arrière, on suit, à l'aide d'un photomultiplicateur, les variations d'intensité du faisceau réfléchi sur le pyrex au cours de l'évaporation du fluorure. La courbe d'étalonnage du pouvoir réflecteur en fonction de l'épaisseur du diélectrique recouvrant le pyrex donne l'épaisseur de fluorure.

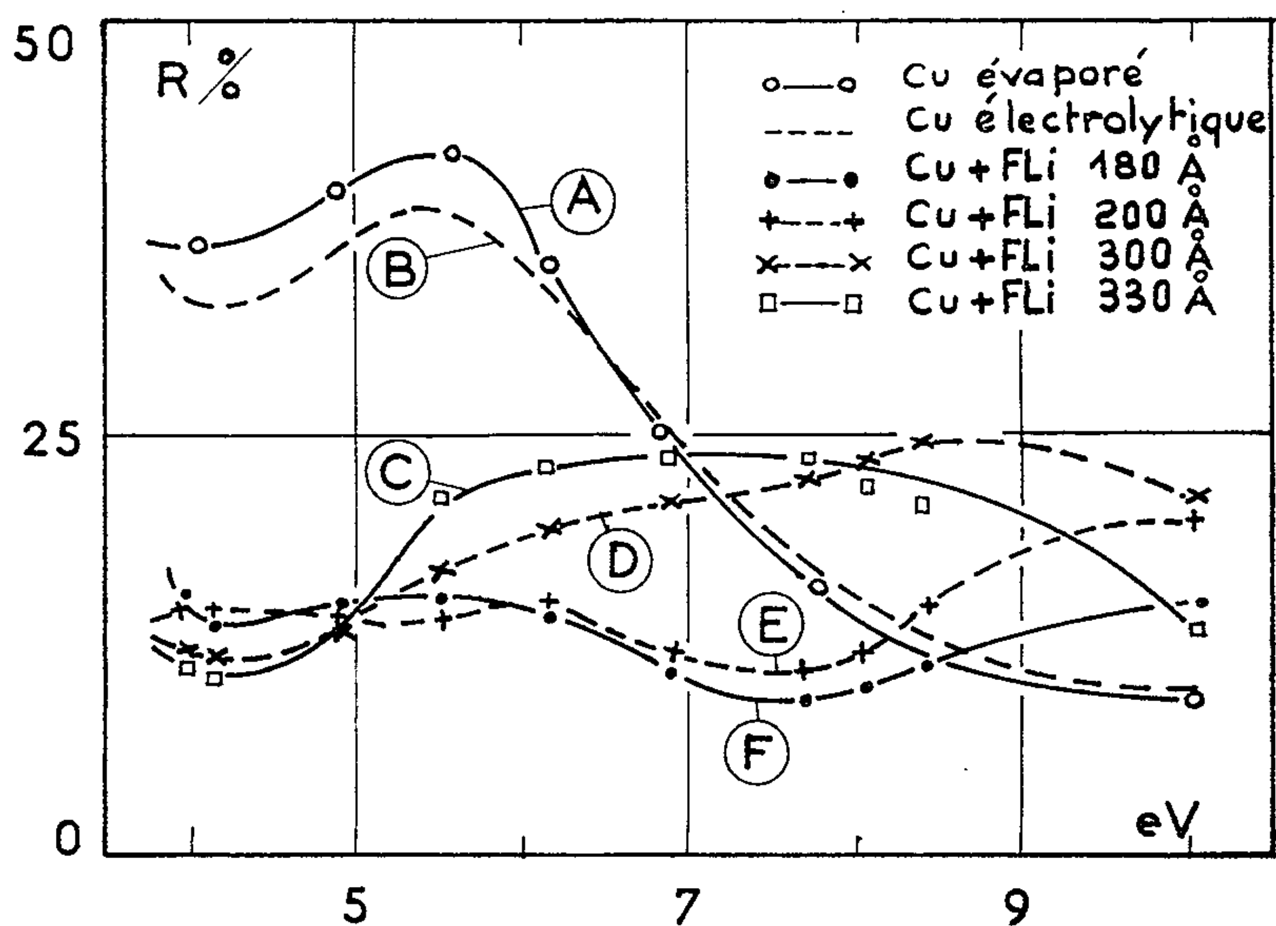


Fig. 1.

Les mesures de pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain ont été faites à l'aide d'un monochromateur à réseau concave en incidence normale ([9]), avec, comme source, une lampe à hydrogène sans fenêtre. Un dispositif, placé à la fente de sortie, permet les mesures en réflexion sous une incidence de 18°. On utilise comme récepteur, par fluorescence avec du terphényl, un photomultiplicateur I. P. 28 ([10]). Les couches de cuivre seul et celles recouvertes de fluorure de lithium sont transportées rapidement de l'évaporateur au monochromateur; dans ces conditions, l'influence de l'air reste faible (des mesures effectuées sur des couches de cuivre non exposées à l'air ont montré que cette influence n'entraîne pas une erreur supérieure à 5 % entre 3,5 et 10 eV). Le pouvoir réflecteur du cuivre de nos échantillons est représenté sur la figure 1 (courbe A). La courbe B se rapporte au cuivre électrolytique selon les mesures d'Ehrenreich et Philipp. Les résultats sont en bon accord, toutefois nos valeurs sont légèrement supérieures vers les faibles énergies (maximum de 43 % au lieu de 40 % à 5,5 eV). Les courbes C, D, E et F concernent les échantillons recouverts de différentes épaisseurs de fluorure de lithium

(180, 200, 300 et 330 Å). On remarque une augmentation du pouvoir réflecteur vers les grandes énergies, sans cependant jamais dépasser la valeur de 25 %, la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité variant avec l'épaisseur.

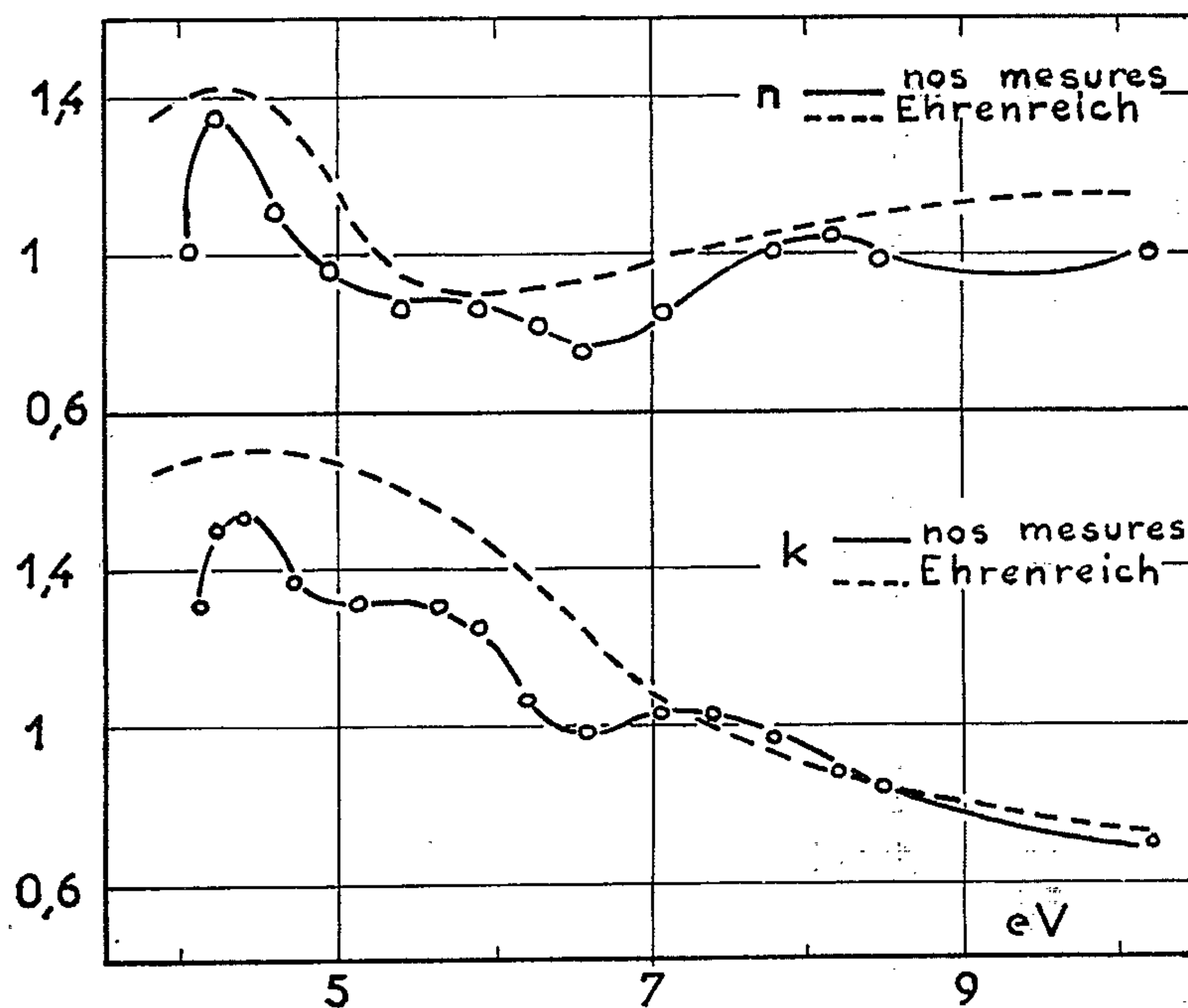


Fig. 2.

Nous avons considéré les couches de fluorure de lithium comme transparentes, k restant petit au-dessous de 10 eV. Pour l'indice, nous avons utilisé les valeurs obtenues pour le cristal massif ([11]); celles-ci diffèrent très peu de celles des couches minces ([12]), ces dernières n'ont d'ailleurs pas été déterminées pour toute la zone de nos mesures; l'erreur qui peut en résulter sur n et k reste inférieure à 5 %.

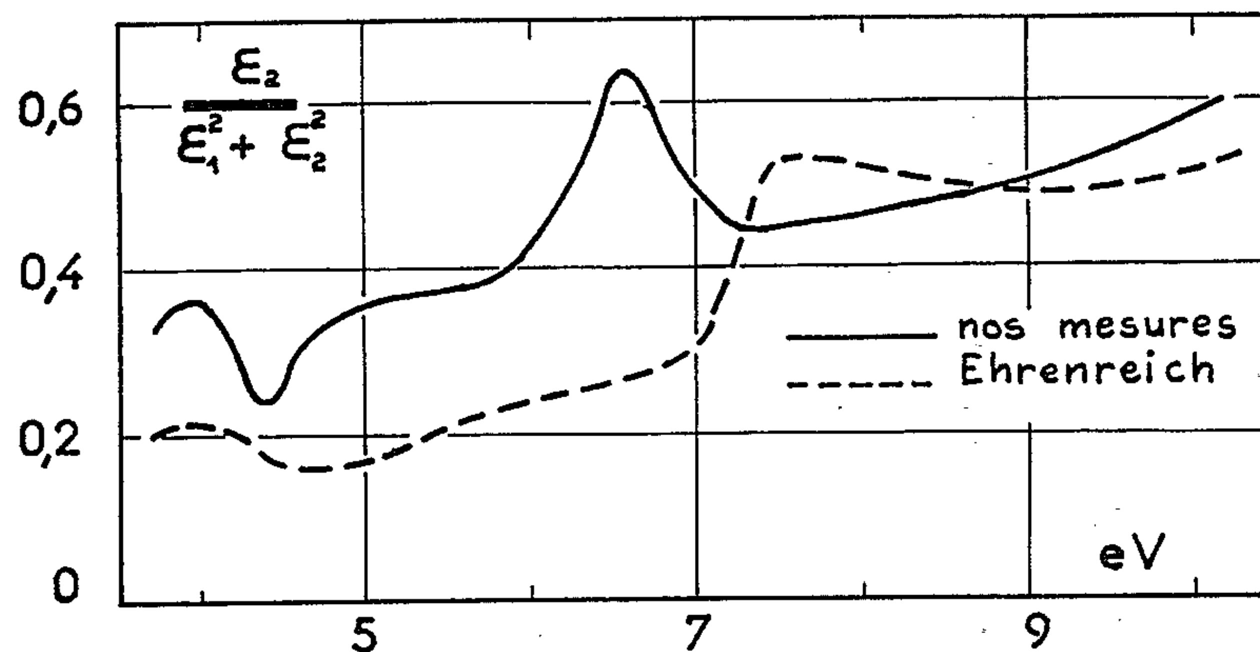


Fig. 3.

Sur la figure 2, nous donnons les valeurs moyennes de n et k en fonction de l'énergie obtenues à partir de couches de cuivre recouvertes des quatre épaisseurs différentes de fluorure de lithium. Les courbes en pointillé sont relatives aux mesures d'Ehrenreich et Philipp. Pour k, il semble que nous trouvions une structure plus fine que pour les mesures précédentes avec trois maximums à 4,4, 5,7 et 7,1 eV. Nous avons donné, sur la figure 3, la courbe $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)$ fonction perte d'énergie en fonction des énergies ($\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$ étant les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique), afin de comparer la position des maximums de cette courbe aux pertes caractéristiques des électrons dans le cuivre [(2), (3)]. La courbe en pointillé est celle d'Ehrenreich et Philipp. L'accord apparaît bon pour le maximum correspondant à la transition situé à 4,1 eV. Par contre, nous trouvons un écart (6,6 eV au lieu de 7,5 eV) pour le maximum correspondant à la perte d'énergie pouvant provenir d'oscillations collectives de fréquence réduite par effet de surface; cependant cette valeur reste dans le domaine des déterminations précédemment obtenues pour les pertes caractéristiques des électrons dans le cuivre (valeurs comprises entre 6 et 7,8 eV) (3).

D'autres mesures actuellement en cours, sur le pouvoir réflecteur sous divers angles d'incidence de couches évaporées non exposées à l'air, permettront d'obtenir les constantes optiques du cuivre par une autre méthode. Les premiers résultats confirment les mesures exposées dans cette Note.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) B. Segall, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 109.
(2) C. Gout, F. Pradal et R. Simon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1233.
(3) C. J. Powell, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 593.
(4) H. Ehrenreich et H. R. Philipp, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1622.
(5) Mme J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *Appl. Opt.*, 1, 1962, p. 575.
(6) P. Lostis, *Rev. Opt.*, 38, 1959, p. 17.
(7) A. Seignac, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1963.
(8) D. W. Angel, W. R. Hunter, G. Hass et R. Tousey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 913.
(9) J. Romand et B. Vodar, *Rev. Opt.*, 39, 1960, p. 167.
(10) J.-C. Lemonnier, M. Priol, A. Quemerais et Mme S. Robin, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(11) E. G. Schneider, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 345.
(12) Mlle D. Fabre, *Thèse*, Paris, 23 avril 1964.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes*).

COUCHES MINCES. — *Sur le coefficient extensométrique des couches minces continues.* Note (*) de M. **Jean Le Bas**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude expérimentale [(1), (2), (3)] de la variation de la résistance des lames minces soumises à des contraintes, montre que le coefficient extensométrique $\gamma = [(dR/R)/(dL/L)]$ varie en fonction de l'épaisseur.

L'aspect du phénomène dans les couches épaisses (faible résistance superficielle R_s) dépend de la nature du métal alors que dans les couches très minces ($R_s \geq 10^5\ \Omega$) on observe, quel que soit le métal, des valeurs positives et élevées de γ.

Parker et Krinsky (1) ont montré que le comportement des lames très minces s'explique par leur structure granulaire. Mais leur interprétation du comportement des lames continues est incorrecte parce qu'ils ont admis une loi de variation de la résistivité ρ en fonction de l'épaisseur qui s'écarte beaucoup de la loi de Fuchs (4) et parce qu'ils ont négligé les variations du libre parcours moyen sous l'effet d'une contrainte.

Interprétation du comportement des lames continues sur la base de la théorie de Fuchs. — Si η désigne le coefficient de Poisson du conducteur supposé isotrope, on peut écrire

$$\gamma = \frac{\frac{dR}{R}}{\frac{dL}{L}} = 1 + 2\eta + \frac{\frac{d\rho}{\rho}}{\frac{dL}{L}}. \tag{1}$$

Le terme de résistivité $[(d\rho/\rho)/(dL/L)]$ a été évalué par Kuczinsky (5) pour un conducteur massif obéissant à la théorie des électrons libres. Il trouve

$$\frac{d\rho_\infty}{\rho_\infty} = [1 + 2G(1 - 2\eta)]\frac{dL}{L}, \tag{2}$$

G désigne la constante de Gruneisen et l'indice ∞ signale qu'il s'agit de la grandeur relative au métal massif.

Dans cette expression, la variation relative du libre parcours moyen est représentée par

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = -2G(1 - 2\eta)\frac{dL}{L}. \tag{3}$$

Dans les couches minces, le terme de résistivité s'écrira

$$\frac{\frac{d\rho}{\rho}}{\frac{dL}{L}} = \frac{\frac{d\rho_\infty}{\rho_\infty}}{\frac{dL}{L}} + \frac{\frac{d\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right)}{\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right)}}{\frac{dL}{L}}, \tag{4}$$

ρ/ρ_∞ est le rapport de la résistivité de la lame d'épaisseur a à la résistivité du métal massif donné en fonction du paramètre $k = a/\lambda$ par la théorie de Fuchs ([4]).

La variation relative de k sous l'effet d'une contrainte s'écrira, compte tenu de (3),

$$\frac{dk}{k} = \frac{da}{a} - \frac{d\lambda}{\lambda} = [2G(1-2\eta) - \eta]\frac{dL}{L} \tag{5}$$

et, en reportant cette expression dans (4), on trouve, compte tenu de (1) et (2),

$$\gamma = \gamma_\infty + [2G(1-2\eta) - \eta]\frac{k}{\frac{\rho}{\rho_\infty}}\frac{d}{dk}\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right);$$

or, $d/dk\,(\rho/\rho_\infty)$ est négatif et, par suite, γ doit décroître avec l'épaisseur. Ce qui est conforme à l'expérience en ce qui concerne l'or, le platine et le palladium ([1]).

Comparaison avec les résultats expérimentaux et Discussion. — Pour évaluer numériquement le terme

$$\left(\frac{k}{\frac{\rho}{\rho_\infty}}\right)\frac{d}{dk}\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right);$$

comparons la formule (22) de la publication de Fuchs ([4]) avec la formule (20) de la publication de Sondheimer ([6]). On constate que le coefficient de Hall, R_H, et la conductivité σ sont liés par la relation

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\right)^2\frac{R_H}{R_{H_\infty}} = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} - k\frac{d}{dk}\left(\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\right). \tag{6}$$

On en déduit

$$\frac{k}{dk}\frac{d\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right)}{\frac{\rho}{\rho_\infty}} = -\frac{k}{dk}\frac{d\left(\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\right)}{\frac{\sigma}{\sigma_\infty}} = -\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_\infty}\frac{R_H}{R_{H_\infty}}\right)$$

et en utilisant les résultats de Fuchs et Sondheimer, on peut dresser le tableau suivant qui permet de tracer, pour chaque métal, la courbe théorique représentant γ en fonction de l'épaisseur en adoptant pour G et η, les valeurs du métal massif.

k	5.	2.	1.	0,5.	0,2.	0,1.	0,05.	0,02.	0,01.
$-\frac{k}{dk}\frac{d\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right)}{\frac{\rho}{\rho_\infty}}$	0,079	0,196	0,313	0,444	0,584	0,670	0,719	0,774	0,801

Dans tous les cas, on constate que la pente de la courbe théorique est beaucoup plus faible que celle de la courbe expérimentale.

Pour l'or, par exemple, Parker et Krinsky ([4]) trouvent un minimum pour $10^2\,\Omega < R_s < 10^3\,\Omega$. Ce minimum correspond, d'après Sen Sik Minn ([7]), à la transition entre couches continues et couches granulaires qui se situe entre 40 et 100 Å suivant la nature du support. Le libre parcours moyen étant de l'ordre de 400 Å ([8]), le minimum correspond dans les meilleures conditions à $k = 0{,}1$. Avec $G = 3{,}03$ et $\eta = 0{,}42$ ([5]), on trouve $\gamma_{min} = 3{,}4$ alors que Parker et Krinsky indiquent $\gamma_{min} = 1{,}1$.

Ce désaccord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prévues par (6) n'est pas trop surprenant puisque nous avons supposé implicitement avec Fuchs que les couches minces avaient la même structure que le métal massif. Ce faisant, nous avons négligé un certain nombre de mécanismes importants :

a. D'abord la formule (3) ne tient compte que du libre parcours moyen dû aux vibrations réticulaires ([5]), alors que dans les couches minces plus encore que dans le métal massif, le libre parcours est limité par la présence d'imperfections cristallines.

b. D'autre part, la cohésion des lames minces diffère de celle du métal massif. Ceci a été mis en évidence expérimentalement par Catlin et Walker ([9]) qui ont trouvé que le module d'Young des couches minces d'or croît lorsque l'épaisseur diminue. Il en résulte que les coefficients G et η qu'il faut faire intervenir dans la relation (6) sont fonction de l'épaisseur.

En effet, on montre facilement que G et η sont liés à la compressibilité χ, au coefficient d'expansion thermique α, à la chaleur spécifique C_v et au module d'Young E par la relation

$$G(1-2\eta) = \frac{\alpha V_0}{C_v}\frac{E}{3}. \tag{7}$$

c. Enfin toutes les couches minces sont déposées sur un support qui crée, dans la lame, des tensions susceptibles de modifier ses propriétés mécaniques et dont les déformations influent sur celles de la lame ([10]).

L'importance du mécanisme *b* semble bien apparaître dans l'étude du bismuth dont le coefficient γ croît lorsque l'épaisseur diminue, passe par un maximum vers 1600 Å, puis décroît ([2]).

La résistivité restant constante au-dessus de 1000 Å ([11]), le terme de résistivité de γ est alors défini par la relation (2) qui s'écrit, compte tenu de (7),

$$\frac{d\rho}{\rho} = \left(1 + \frac{2\alpha V_0}{C_v}\frac{E}{3}\right)\frac{dL}{L}.$$

Ainsi les variations de γ s'expliquent si les propriétés cohésives du bismuth varient avec l'épaisseur.

Au-dessous de 1000 Å, γ est défini par (6) et il doit décroître, ce qui est conforme à l'expérience ([2]).

Le fait que l'effet de dimension apparaisse vers 1000 Å pour la résistivité, alors que le maximum de γ se situe vers 1600 Å, peut s'expliquer

si l'on considère que dans ce domaine le coefficient de Hall est positif ([12]), ce qui implique une conduction lacunaire. Or, dans le bismuth, la surface de Fermi des lacunes est un ellipsoïde de révolution ([13]) d'équation

$$W = \frac{\hbar^2}{2m}[\beta_1(k_1^2 + k_2^2) + \beta_3 k_3^2].$$

Dans ce cas, la théorie ([14]) montre que lorsque l'axe principal est normal au plan de la couche, ce qui est le cas ([15]), la résistivité est donnée par la relation de Fuchs ([4]), à condition de substituer au libre parcours moyen λ, la quantité $\lambda' = (\beta_3/\beta_1)^{1/2}\lambda$. Or, Kuczinsky ([5]) a montré que, sous l'effet d'une contrainte, la surface de Fermi du bismuth se déformait, ce qui modifie le rapport β_3/β_1 et, par suite, fait croître λ'.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) R. L. PARKER et A. KRINSKY, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2700.
(2) A. COLOMBANI, B. LANIEPCE et P. HUET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3946; B. LANIEPCE, A. COLOMBANI et P. THUREAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.
(3) A. COLOMBANI, B. LANIEPCE et G. GOUREAUX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 480.
(4) K. FUCHS, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 100.
(5) G. C. KUCZINSKI, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 61.
(6) E. H. SONDHEIMER, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 401.
(7) SEN SIK MINN, *Thèse*, Paris, 1960.
(8) N. F. MOTT et H. JONES, *The theory of Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, 1958.
(9) A. CATLIN et W. P. WALKER, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 2135.
(10) P. THUREAU, *Conf. Louvain*, 1961, p. 386.
(11) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 254, 1957, p. 755.
(12) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344.
(13) A. L. JAIN et S. H. KOENIG, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 442.
(14) R. ENGLMAN et E. H. SONDHEIMER, *Proc. Phys. Soc.*, 69, 1955, p. 449.
(15) P. CROCE et M. GANDAIS, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 465.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces de la Faculté des Sciences de Rouen.*)

LUMINESCENCE. — *Préparation et propriétés optiques de composés oxyfluorés de l'antimoine, du niobium et du tantale.* Note (*) de Mmes **Christiane Linares**, **Françoise Gaume-Mahn** et M. **Joseph Janin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium ou fluoroméite synthétique de formule théorique $Ca_2Sb_2O_6F$ ont été décrites dans des Notes précédentes [(1), (2)]. Ce corps est luminescent sous excitation ultraviolette sans qu'il soit nécessaire d'introduire un élément étranger. Cette émission paraissant étroitement liée à la structure, il nous a semblé intéressant d'essayer de préparer des composés isotypes en substituant à l'antimoine des quantités croissantes de niobium ou de tantale, puis d'étudier les propriétés optiques des produits obtenus.

A cet effet, nous avons tout d'abord réalisé la préparation du fluoxyantimoniate de calcium qui n'avait jamais été obtenu à l'état pur. Rappelons que, par chauffage à l'air en phase solide, Sb_2O_3 s'oxyde et réagit sur $CaCO_3$ et CaF_2, si l'on a pris soin de mélanger ces corps en proportions théoriques, pour donner principalement la fluoroméite mais aussi de petites quantités de méta et de pyroantimoniate de calcium, dont les domaines de formation sont très voisins. On évite cet inconvénient et la fluoroméite préparée est pure dans les conditions suivantes : emploi de $KClO_3$ comme oxydant, addition d'un léger excès de CaF_2 aux quantités théoriques de Sb_2O_3 et $CaCO_3$, calcination à 500°C pendant 1 h, puis à 1000°C durant 1 h également. Ce mode opératoire a été répété sur les autres produits, en substituant à Sb_2O_3, dans le mélange initial, des quantités croissantes des oxydes Nb_2O_5 ou Ta_2O_5.

Ces préparations ont été contrôlées par des diagrammes Debye-Scherrer. Dans tous les cas, la structure reste cubique type pyrochlore, mais la maille est légèrement dilatée par introduction des ions tantale (0,68 Å) (3) ou niobium (0,69 Å) (3) plus volumineux que l'ion antimoine (0,62 Å) (1). Le paramètre a des produits préparés est de 10,30 Å pour $Ca_2Sb_2O_6F$, 10,41 pour $Ca_2Ta_2O_6F$ et 10,44 pour $Ca_2Nb_2O_6F$.

Sous excitation par la radiation $\lambda = 3\,650$ Å, la fluoroméite présente une luminescence orangée avec deux maximums à 5 900 et 6 300 Å, maximums d'autant mieux définis que la température est plus basse. Par substitution de niobium ou de tantale à l'antimoine, on observe un léger déplacement de ces bandes vers les courtes longueurs d'onde, mais surtout une extinction progressive de l'émission. Les produits entièrement substitués au niobium ne sont pas luminescents; ceux relatifs au tantale présentent, à partir de 75 % de tantale, une faible bande vers 4 300 Å.

Lorsqu'on excite par la radiation $\lambda = 2\,537$ Å, des différences beaucoup plus marquées apparaissent, surtout à basse température. On voit, sur les

figures 1 et 2, que la fluoroméite pure est caractérisée par trois bandes à 5 900, 6 350 et 6 850 Å, dont l'intensité s'affaiblit et qui subissent un léger déplacement lorsqu'on augmente la teneur en niobium ou en tantale, jusqu'à 75 % environ. Si l'on fait croître la concentration de ces éléments au-delà de cette valeur, on observe une émission bleue qui devient de plus en plus intense à mesure que la luminescence orangée décroît. Cette émission, n'avait, à notre connaissance, jamais été signalée.

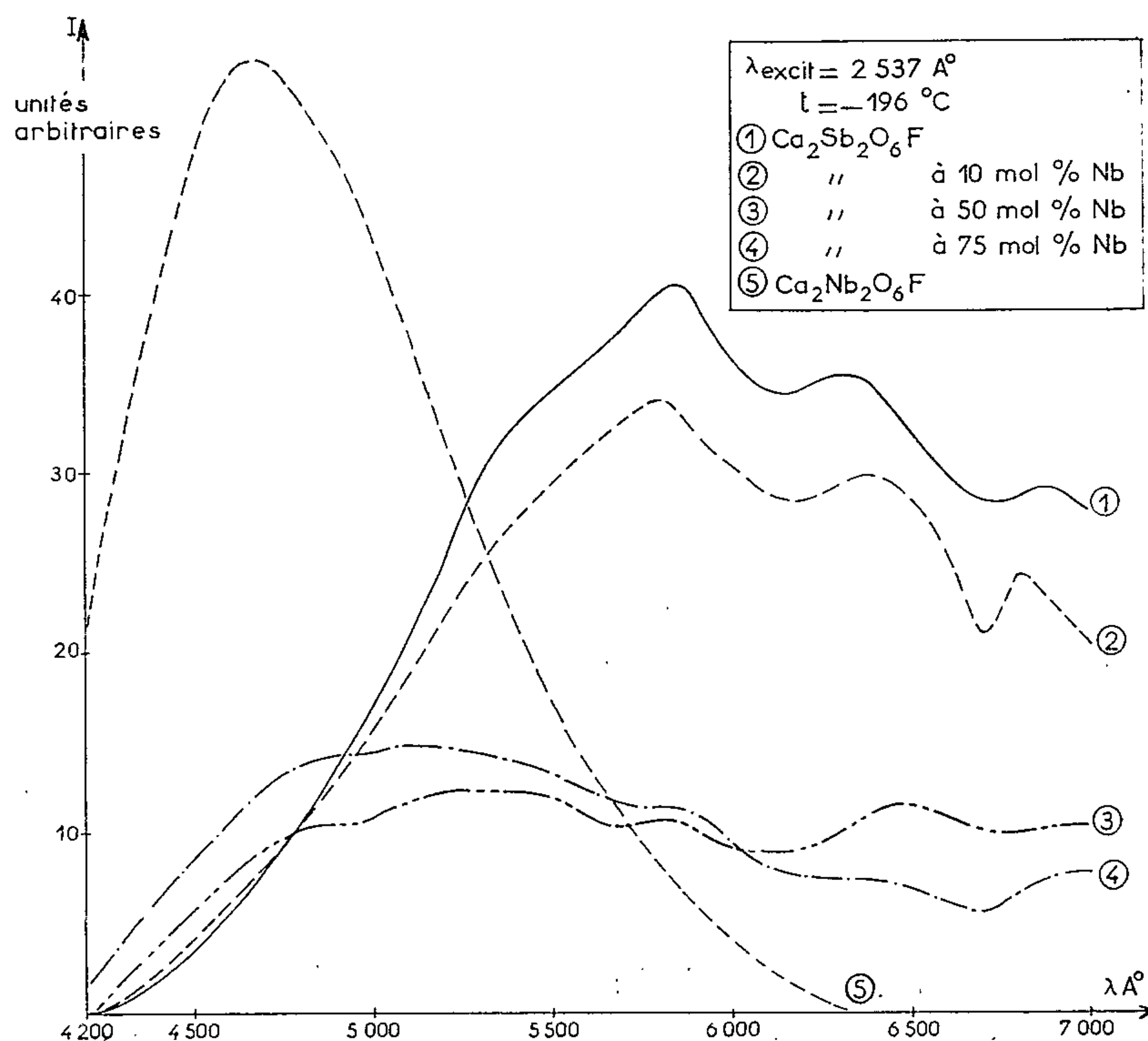


Fig. 1.

Les spectres d'émission du fluoxyniobate et du fluoxytantalate de calcium purs sont extrêmement voisins; ils comportent une seule bande dont le maximum est situé à 4 700 Å (*fig.* 1 et 2). Toutefois, la luminescence du second produit est plus faible et s'observe seulement à basse température alors que celle du premier reste également visible à 20°C.

Ainsi, la substitution totale de l'antimoine par le niobium ou le tantale modifie complètement le domaine d'émission. Ce fait est confirmé par les spectres d'excitation et d'absorption. Le fluoxyantimoniate de calcium pur présente en effet à la température ambiante deux maximums d'excitation vers 3 350 et 2 350 Å. Les composés similaires du tantale et du niobium, en revanche, ne sont pas excités par le proche ultraviolet, la limite supérieure du spectre d'excitation étant située pour ce dernier composé à 2 800 Å.

Les spectres d'absorption des trois produits diffèrent notablement. Pour l'antimoniate, l'absorption apparaît au-dessous de 3 900 Å, alors qu'elle est

nettement plus faible pour le tantalate dans tout le domaine 2 600-3 900 Å ; quant au niobate, il présente une bande d'absorption intense au-dessous de 3 300 Å.

En résumé, la substitution, dans le fluoxyantimoniate de calcium, de l'antimoine par le niobium ou le tantale, provoque tout d'abord une diminution de la luminescence orangée de ce produit, puis, à partir de 75 % environ, l'apparition d'une émission bleue. Cette émission, dont le maximum

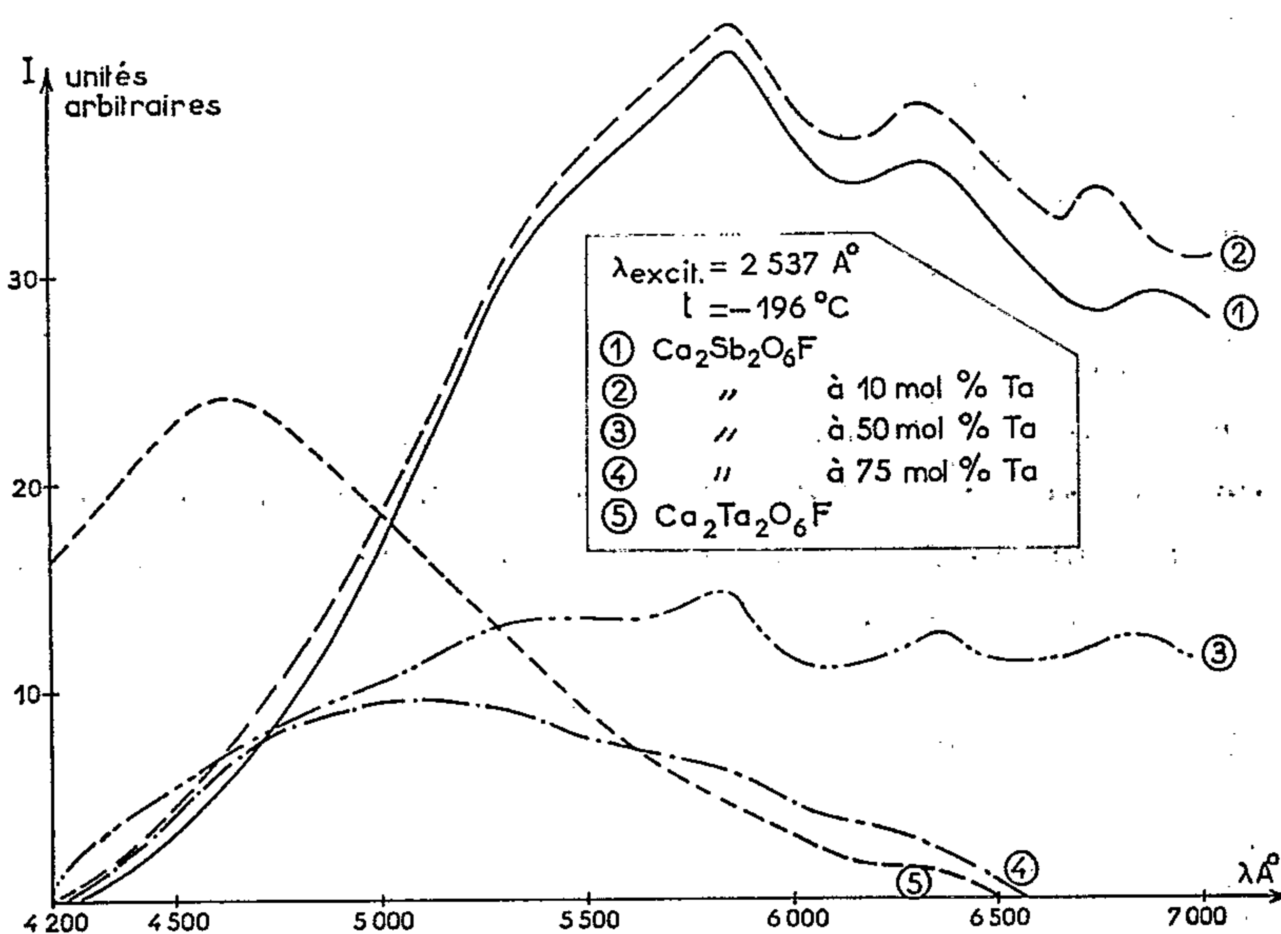


Fig. 2.

est situé à 4 700 Å, est caractéristique du fluoxyniobate et du fluoxytantalate de calcium purs. Ces produits sont autoactivés comme le fluoxyantimoniate de calcium, et la similitude de leur émission s'expliquerait par l'analogie des éléments niobium et tantale. Toutefois, les données expérimentales actuelles ne permettent pas de préciser si la luminescence doit être attribuée à la présence de défauts dans le réseau type pyrochlore ou aux groupements constitués par les ions antimoine, niobium ou tantale et les atomes d'oxygène voisins.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) F. GAUME-MAHN, R. BERNARD, P. DUPONT et J. JANIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 544.
(2) N. CHEVALIER, F. GAUME-MAHN, J. JANIN et J. ORIOL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1096.
(3) GOLDSCHMIDT, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 253.
(4) PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, A, 114, 1927, p. 181.

(Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de Lyon.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Application des mesures et calculs de la diffusion multiple en petites cellules à des traces d'antiprotons en fin de parcours, observées dans l'émulsion nucléaire.* Note (*) de Mme **Denise Schune-Boisble**, Mlle **Jeannine Fitan** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Francis Perrin.

La mesure de la diffusion multiple, en cellules de 5 μ, sur des traces d'antiprotons, nous permet de déceler les antiprotons annihilés en vol avant la fin du parcours. La constante de la diffusion multiple pour la méthode du centre de gravité est du même ordre que la valeur théorique.

1. L'observation directe ne permettant pas de distinguer de façon précise les annihilations au repos des annihilations en vol, nous avons entrepris une étude sur des traces noires d'antiprotons en fin de parcours. Nous avons choisi 28 antiprotons présentant les caractères communs suivants : leur annihilation se produit après un parcours supérieur à 14 cm et leur pente dans l'émulsion K5 est inférieure à 15°. Nous avons ensuite effectué des mesures de diffusion multiple, en cellules de 5 μ, à partir du point d'annihilation, sur un parcours de 500 μ. La méthode de calcul du centre de gravité ([1]) réduit le bruit de fond et nous permet ainsi d'utiliser de telles cellules. Nous avons calculé la différence seconde « D (4) » des centres de gravité des quatre ordonnées des sous-cellules, avec chevauchement. Pour chaque trace la somme de 89 valeurs de D (4) est donnée dans le tableau I. D (4) est exprimé en divisions de l'échelle oculaire, une division vaut 0,819 μ.

Tableau I.

Σ | D (4) | *pour chaque antiproton.*

	Nos des $\bar{p}$.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
(*a*)........	11,7	6,2	20,8	29,4	38,4	45,0	52,7	42,7	40,9	35,6
(*b*)........	–	–	–	–	–	–	–	41,3	39,3	–

	Nos des $\bar{p}$.									
	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
(*a*)........	38,7	45,3	55,8	11,6	39,0	72,9	39,7	33,2	26,5	37,1
(*b*)........	–	33,5	41,4	–	37,5	48,4	–	–	–	–

	Nos des $\bar{p}$.							
	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
(*a*)........	10,6	41,5	57,5	28,5	45,6	40,8	41,1	46,9
(*b*)........	–	–	52,6	25,6	33,4	–	38,1	–

(*a*) désigne Σ des | D (4) |.
(*b*) désigne Σ des | D (4) | après élimination des valeurs D (4) supérieures à 4 fois la moyenne.

La moyenne des $\Sigma|D(4)|$ pour ces 28 traces est de 37. L'écart type est égal à $\sqrt{\Sigma\Delta^2/27} = 11$. L'écart standard $\pm 2,0 \left(\pm \sqrt{\Sigma\Delta^2/28 \times 27}\right)$ est supérieur de 40 % à l'erreur statistique $[\pm (0,85)(37/\sqrt{644} = \pm 1,2)]$, estimée d'après le nombre de cellules indépendantes, obtenues en groupant tous les antiprotons.

Ce désaccord peut permettre d'identifier les antiprotons annihilés en vol, les valeurs $\Sigma|D(4)|$ correspondantes étant trop petites par rapport à la moyenne. L'écart type étant égal à 11, nous éliminerons donc les valeurs qui s'écartent de la moyenne de plus de deux fois cette valeur : les antiprotons numérotés : 1, 2, 14 et 21 se trouvent rejetés. Si nous considérons les 24 autres, nous obtenons une nouvelle moyenne pour $\Sigma|D(4)|$, soit $(38,2 \pm 1,6)$. L'écart standard $\pm 1,6$ devient alors supérieur à l'erreur statistique $[\pm (0,85)(38/\sqrt{528} = \pm 1,3)]$ de 19 %. Ce pourcentage diminuerait encore si nous tenions compte de l'inclinaison variable des traces d'antiprotons par rapport à la droite prise pour axe des abscisses dans nos mesures.

Ces résultats nous ont amenés à étudier la relation parcours-énergie et à déterminer la constante K de la diffusion multiple, pour la méthode du centre de gravité.

2. Il existe une relation entre l'énergie cinétique (E) des protons et leur parcours résiduel (R). Pour les protons en fin de parcours on a $E = aR^n$, où a et n ont pour valeurs : 0,26 et 0,575 [2]. Pour des antiprotons de faible énergie, la valeur pv, produit de la quantité de mouvement par la vitesse, ne diffère de 2E que de 1 % au maximum et nous avons

$$p v = \frac{K\left(\frac{s}{100}\right)^{\frac{1}{2}}}{\theta \cos^{\frac{3}{2}}\varphi} \simeq 2E = 2a\left(\frac{R}{\cos\varphi}\right)^n, \tag{1}$$

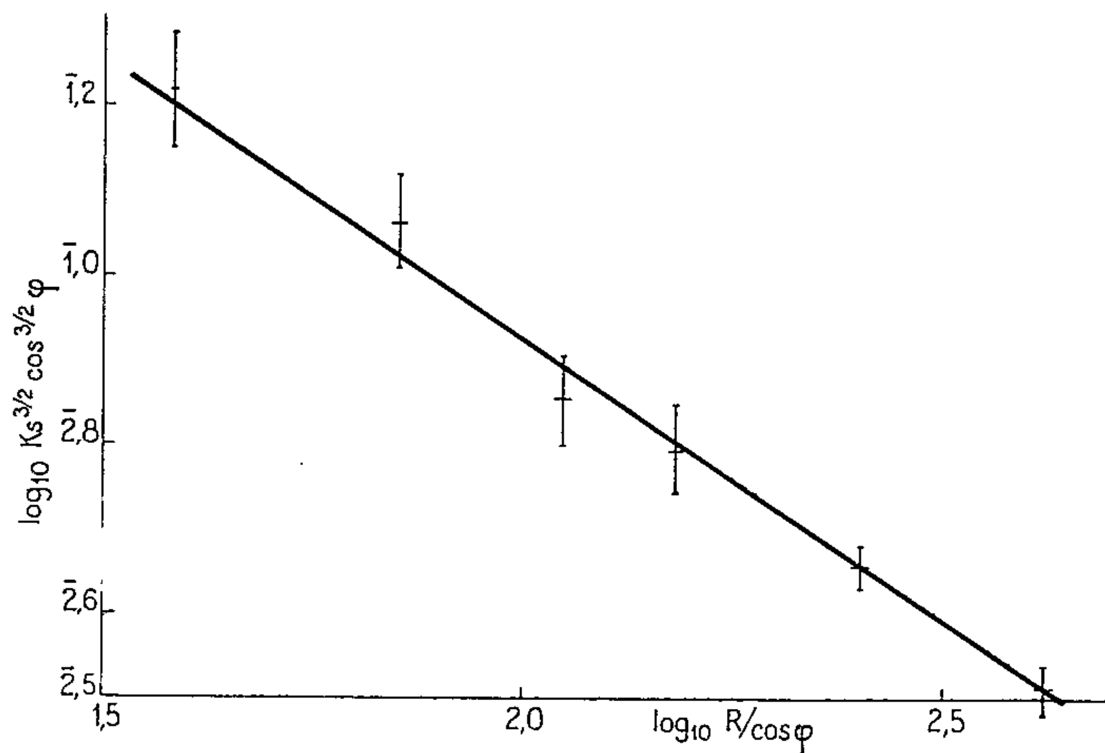
où K est la constante de diffusion multiple, $s = 5\ \mu$, la longueur d'une sous-cellule; $\cos\varphi = \cos\alpha\cos\beta$, où α est l'angle moyen entre la projection de la trace et l'axe des abscisses, β l'angle entre la trace et sa projection; l'angle de diffusion $\theta = \mathrm{Cte}(ks^{3/2})$, $ks^{3/2}$ est obtenu par élimination du bruit de fond entre $\overline{D(4)}$ et la différence seconde $\overline{d}$ des sous-cellules. Nous considérons pour chaque $\overline{p}$ douze coupures de huit mesures constituant chacune ce que nous appellerons un intervalle; dans chaque intervalle nous déterminons $D(4)$ et d, ensuite nous calculons pour tous ces $\overline{p}$ et par intervalle $\overline{D(4)}$, $\overline{d}$ et $ks^{3/2}$ (tableau II).

Il convient de noter que les valeurs de $\overline{d}$ restent pratiquement constantes à partir du quatrième intervalle, ce qui montre bien qu'elles ne correspondent qu'au bruit de fond. Grâce à la méthode du centre de gravité, $2\,\overline{D(4)}$ est toujours supérieur à quatre fois la valeur de $\overline{d}$ correspondante,

le bruit de fond est ainsi négligeable dans le calcul de la diffusion multiple. De la formule (1) nous déduisons

$$\log_{10} ks^{\frac{3}{2}} \cos^{\frac{3}{2}} \varphi = \text{Cte} - \log_{10} \frac{R}{\cos\varphi}. \tag{2}$$

Cette relation va nous permettre de déterminer le coefficient n. Si nous portons $\log_{10} ks^{3/2} \cos^{3/2}\varphi$ en ordonnées et $\log R/\cos\varphi$ en abscisse, tous les points se situent bien sur une droite (*fig.*), les deux derniers points sont



obtenus en groupant quatre intervalles. De la pente de la droite on déduit la valeur $n = 0{,}66 \pm 0{,}10$ en bon accord avec celle donnée pour les protons ([2]).

TABLEAU II.

Calcul pour tous les $\bar{p}$ des valeurs $\overline{D(4)}$, $\bar{d}$ et $ks^{\frac{3}{2}}$ dans 12 intervalles.

	Intervalle n°					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\overline{D(4)}$ (en divisions)	1,260	0,859	0,532	0,463	0,347	0,343
$\bar{d}$ (en divisions)	0,351	0,150	0,143	0,120	0,128	0,111
$ks^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\dfrac{16\overline{D(4)}^2 - 4\bar{d}^2}{849}}$	0,172	0,118	0,0728	0,0630	0,0469	0,0465

	Intervalle n°					
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
$\overline{D(4)}$ (en divisions)	0,325	0,335	0,274	0,239	0,247	0,227
$\bar{d}$ (en divisions)	0,103	0,100	0,120	0,121	0,118	0,114
$ks^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\dfrac{16\overline{D(4)}^2 - 4\bar{d}^2}{849}}$	0,0441	0,0455	0,0367	0,0318	0,0329	0,0301

3. On peut alors en conclure que, dans la limite des erreurs, la relation parcours-énergie est identique pour les antiprotons et les protons. Il est possible maintenant de déterminer la constante K de la diffusion multiple

pour la méthode du centre de gravité. Le tableau III donne une valeur moyenne de K, soit 25,0 ± 0,9. La moyenne pondérée sur les erreurs des

TABLEAU III.

Détermination de la constante K *pour la méthode du centre de gravité.*

$\frac{R}{\cos\varphi}$ (μ).	E (MeV).	pv (MeV).	$\theta\cos^{\frac{3}{2}}\varphi$ (degré).	$K = pv\theta\cos^{\frac{3}{2}}\varphi\sqrt{20}$.
38,54	1,960	3,917	1,54 ± 0,23	27,0 ± 4,0
71,17	2,909	5,810	1,09 ± 0,13	28,3 ± 3,4
111,5	3,837	7,659	0,674 ± 0,080	23,1 ± 2,7
151,8	4,642	9,263	0,584 ± 0,069	24,2 ± 2,8
252,4	6,302	12,56	0,425 ± 0,024	23,9 ± 1,4
416,8	8,525	16,97	0,305 ± 0,020	23,2 ± 1,5

différentes valeurs de K (tableau III) est 24,1 ± 0,9 qui pourrait être légèrement supérieure à 23,3, la constante ([3]) sans coupure des grands angles pour les protons en fin de parcours.

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) J. FITAN, D. SCHUNE-BOISBIE et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4409.

([2]) C. M. G. LATTES, G. P. S. OCCHIALINI et C. F. POWEL, *Proc. Phys. Soc. London*, 61, 1948, p. 173.

([3]) E. PICKUP et L. VOYVODIC, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 91.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique des constituants d'un milieu hétérogène.* Note (*) de MM. **Jean Labat** et **Adolphe Pacault**, présentée par Paul Pascal.

La méthode que nous proposons permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'une phase dispersée dans une autre phase telle qu'une substance pulvérulente dans un milieu liquide (ou gazeux) ou un précipité au sein de la liqueur mère. Elle permet, par exemple, de caractériser par sa susceptibilité un précipité instable; c'est ainsi qu'elle a été plus particulièrement utilisée pour mettre en évidence la présence d'un oxyde diamagnétique du nikel tétravalent lors de la précipitation des hydroxydes de nickel paramagnétiques obtenus en oxydant une solution de nitrate de nickel ([1]).

Cette méthode est une extension de la méthode de Gouy ([2]) et consiste fondamentalement à calculer l'énergie magnétique d'une substance, homogène ou non, au cours de son déplacement d'une zone de champ magnétique uniforme à une zone de champ magnétique nul.

La substance dont on veut mesurer la susceptibilité volumique K. est contenue dans un tube cylindrique de section s suspendu au fléau d'une balance et pouvant se déplacer dans l'air de susceptibilité volumique K_a, suivant l'axe Ox, entre les poles d'un aimant dont le champ H est fonction de x. La base du tube est repérée par rapport à l'origine O par la variable x et la variable z fixe la position d'un élément de volume $dv = s\,dz$ de substance par rapport à la base du tube, pris pour origine des z (*fig.* 1).

La méthode consiste à mesurer la force magnétique F_x lorsque la base du tube occupe les positions successives $x = 0, x_1, x_2, \ldots, x_p$ et à tracer la courbe F_x en fonction de x dont un exemple est la courbe C (*fig.* 2) ([3]). La surface $S = S_1 - S_2$ comprise entre cette courbe et l'axe des x est facilement mesurable et peut s'exprimer en fonction de K.

En effet, lorsque le tube est dans la position x, l'élément de volume dv est soumis à la force

$$dF_z = \frac{s}{2}(K_z - K_a)\frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z}dz,$$

K_z étant la susceptibilité volumique de la substance à la cote z : elle est fonction de z si la substance est hétérogène. Le champ est fonction de $x + z$.

La force agissant sur l'ensemble de la substance est alors

$$F_x = \frac{s}{2}\int_{z=0}^{z=l}(K_z - K_a)\frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z}dz,$$

$z = l$ étant le niveau supérieur de la substance.

La surface S est, par définition,

$$S = \int_{x=0}^{x=x_p} F_x \, dx,$$

$$S = \frac{s}{2}\int_{z=0}^{z=l} (K_z - K_a)\left(\int_{x=0}^{x=x_p} \frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z}\, dx\right) dz = -\frac{s}{2}\int_{z=0}^{z=l} (K_z - K_a)\, H^2(z+o)\, dz$$

car

$$\frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z} = \frac{\partial H^2(z+x)}{\partial x}$$

et $H = o$ pour $x = x_p$, condition imposée dans la méthode.

Précisons maintenant le mode opératoire en prenant l'exemple précis de la détermination de la susceptibilité magnétique des hydroxydes de nickel obtenus par précipitation d'une solution de nitrate de nickel par

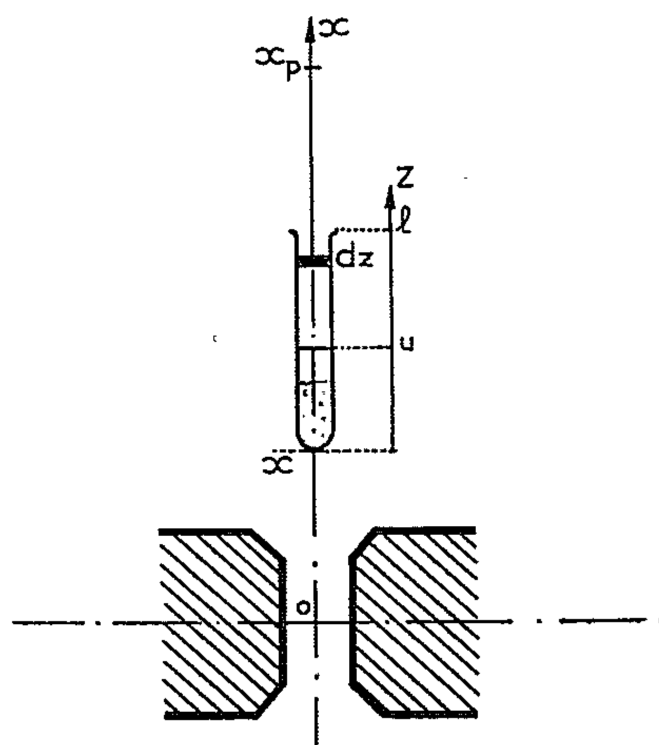


Fig. 1.

un large excès d'une solution oxydante. La précipitation est faite dans le tube de mesure, le précipité se localise dans le fond du tube. On désigne par $z = u$ un niveau arbitrairement choisi dans le domaine de la solution homogène stable α dont la susceptibilité magnétique K_α peut être déterminée par la méthode classique au cours d'une mesure indépendante de celle-ci.

On a remarqué que S ne dépend que de $H(z + o)$.

On fait en sorte que le précipité soit dans une zone de champ uniforme lorsque $x = o$ puisque S ne dépend que de $H(z + o)$. Dans ces conditions, lorsque $o < z < u$:

$$H_z = H_0 \quad \text{et} \quad K_z = f(z)$$

et lorsque $u < z < l$:

$$H_z = f(z) \quad \text{et} \quad K_z = K_\alpha = \text{Cte}.$$

La surface S s'exprime alors de la façon suivante :

$$S = -\frac{s}{2} H_0^2 \int_{z=0}^{z=u} (K_z - K_a)\, dz + (K_\alpha - K_a)\int_{z=u}^{z=l} H_z^2\, dz,$$

K_z est la susceptibilité au niveau z du milieu hétérogène constitué de la phase solide β (c'est-à-dire du précipité proprement dit) mélangée à la phase α.

On recommence la même expérience avec la phase α seule, on obtient la courbe C' qui permet d'évaluer la surface S'

$$S' = -\frac{s}{2}(K_\alpha - K_u)\left[\int_{z=0}^{z=u} H_z^2\,dz + \int_{z=u}^{z=l} H_z^2\,dz\right] = -\frac{s}{2}(K_\alpha - K_u)\left[H_0^2 u + \int_{z=u}^{z=l} H_z^2\,dz\right],$$

d'où

$$S - S' = \mathcal{S} = -\frac{s}{2}H_0^2\left[\int_{z=0}^{z=u} K_z\,dz - K_\alpha u\right].$$

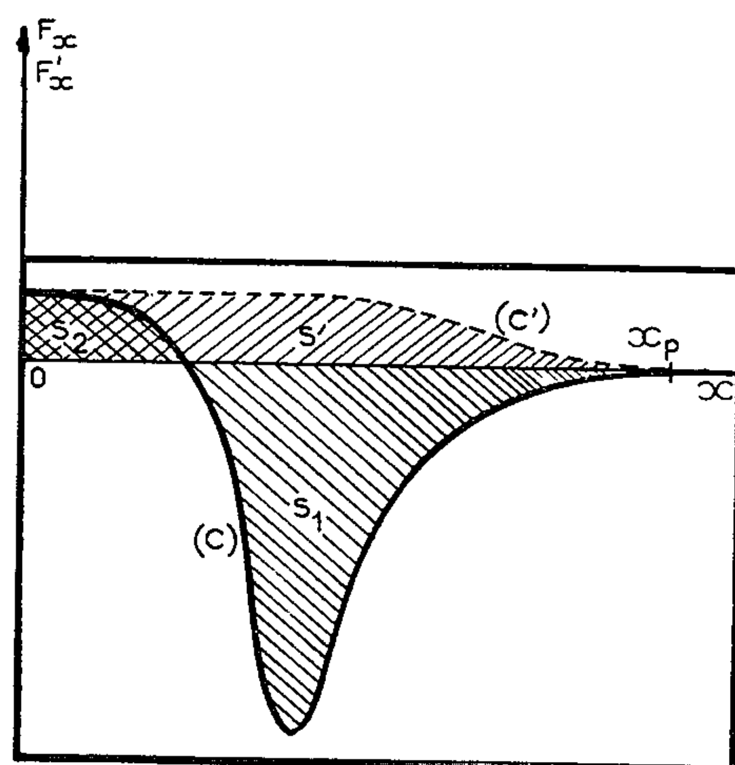


Fig. 2.

Le volume élémentaire $s\,dz$ du milieu hétérogène contient une masse dm_z du milieu constitué de $dm_{\alpha(z)}$ et de $dm_{\beta(z)}$: $dm_z = dm_{\alpha(z)} + dm_{\beta(z)}$. Les susceptibilités sont reliées par l'expression :

$$dm_z \chi_z = dm_{\alpha(z)}\chi_\alpha + dm_{\beta(z)}\chi_\beta$$

en désignant par χ_α et χ_β les susceptibilités massiques de α et β qui sont indépendantes de z. Si m_α et m_β sont les masses respectives de α et de β contenues dans le volume us, on peut écrire :

$$s\int_{z=0}^{z=u} K_z\,dz = \int_{z=0}^{z=u} \chi_z\,dm_z = \chi_\alpha m_\alpha + \chi_\beta m_\beta,$$

car $K = \chi\rho$, ρ étant la masse volumique.

D'où

$$\mathcal{S} = -\frac{H_0^2}{2}[(m_\alpha\chi_\alpha + m_\beta\chi_\beta) - K_\alpha us] = \frac{H_0^2}{2}m_\beta\left(\chi_\alpha\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} - \chi_\beta\right),$$

car $m_\alpha = \rho_\alpha[su - (m_\beta/\rho_\beta)]$, expression obtenue en écrivant que m_α est le produit de la masse volumique ρ_α par le volume effectivement occupé

par le constituant α, différence entre le volume total su et le volume m_β/ρ_β qui serait occupé par β s'il était seul.

L'élimination de H_0^2 peut se faire grâce à une mesure relative. On remplit le tube d'une masse m_R d'un corps de référence, l'eau par exemple, dont la susceptibilité K_R est connue, jusqu'à un niveau w situé dans la zone uniforme du champ magnétique (w peut être différent de u). On trace la courbe C_R et l'on mesure la surface S_R. On refait enfin une dernière manipulation avec le tube plein du milieu, en général l'air saturé de vapeur d'eau, qui surmontait l'eau dans l'expérience précédente. On trace alors la courbe C'_R qui conduit à la surface S'_R. La surface $\mathcal{S}_R$ est obtenue par l'équation

$$S_R - S'_R = \mathcal{S}_R = \frac{H_0^2}{2} m_R \left(\frac{K_a}{\rho_R} - \chi_R\right) \quad (^5)$$

dans laquelle R et a remplacent β et α de l'équation donnant $\mathcal{S}$.

D'où

$$\chi_\beta = \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}_R} \frac{m_R}{m_\beta}\left(\chi_R - \frac{K_a}{\rho_R}\right) + \chi_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta}.$$

On constate donc qu'il est possible de déterminer par cette méthode [6] la susceptibilité d'un composé, ici un précipité β, réparti de façon non uniforme au sein d'un milieu liquide α. Ce procédé est à recommander chaque fois que le précipité qu'on veut étudier est instable, difficile à isoler et à sécher. Il a permis de mettre en évidence un oxyde du nickel tétravalent comme on le montrera dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. Labat, *Ann. Chimie* (sous presse); *Thèse d'État*, Bordeaux, 1964.

(2) A. Pacault, *Mesures et Analyses* (Extrait de *Techniques de l'Ingénieur*, 1, nº 13, 1962, p. 2060).

(3) A. Thorpe et F. E. Senftle, *Rev. Scient. Instr.*, 30, 1959, p. 1006; G. A. Candela et R. E. Mundy, *I. R. E. Trans. on Instrumentation*, 1, 1962, p. 106; *Rev. Scient. Instr.*, 32, 1961, p. 1056.

(4) Cette courbe est obtenue en déplaçant, grâce à un cric, l'électroaimant par rapport au tube de mesure, ce qui permet d'éviter toute manipulation de l'échantillon.

(5) Cette manière de procéder par différence permet d'éliminer la force agissant sur la matière du tube contenant l'échantillon, c'est la raison pour laquelle nous avons simplifié les équations en ne l'y faisant pas figurer.

(6) Un procédé du même genre a été décrit par Thorpe et Senftle (3) pour mesurer de façon absolue la susceptibilité de milieux homogènes au moyen d'une mesure de champs magnétiques.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Paramètres cristallins et volume spécifique du sélénium semi-métallique de* 298 *à* 490°K. *Variation de volume à la fusion.* Note (*)
de MM. **Étienne Bonnier**, **Pierre Hicter**, Mme **Suzanne Aléonard** et M. **Jean Laugier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Détermination par diffractométrie des distances réticulaires pour des angles de Bragg supérieurs à 40° et de la variation du volume spécifique théorique de la variété semi-métallique du sélénium en fonction de la température jusqu'au voisinage de la fusion.

Les données les plus récentes sur sa densité à l'état liquide conduisent à

$$\frac{\Delta V}{V} = +16,8\,\%.$$

Nous avons établi dans une Note précédente (1) que le tellure, contrairement à la plupart des semi-métaux, présente une variation relative de volume à la fusion, $\Delta V/V$, positive.

La variété semi-métallique du sélénium possède cette caractéristique à un point beaucoup plus accusé : les valeurs proposées ou calculées à partir des données existantes, quoique assez dispersées, se situent entre $+12\,\%$ (2) et $+17,2\,\%$ (3).

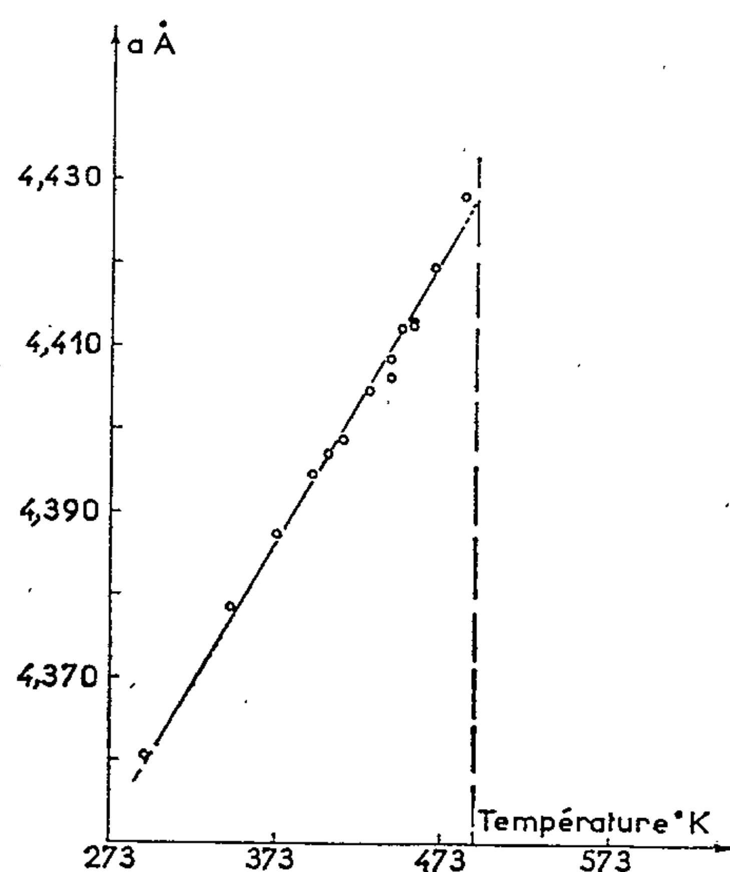


Fig. 1. — Variation de a

La dispersion et l'importance exceptionnelle des valeurs proposées nous ont incités à reprendre la mesure de $\Delta V/V$ en utilisant, d'une part, les données récentes de L. D. Lucas et G. Urbain (4) sur la densité du sélénium liquide, et en procédant, d'autre part, à une nouvelle détermination du volume spécifique à l'état solide de sa variété semi-métallique stable à haute température.

Nous avons opéré comme dans l'étude du tellure en déterminant la variation des paramètres du réseau hexagonal par diffractométrie aux

rayons X à différentes températures, méthode qui permet de caractériser avec certitude la variété soumise à l'expérimentation.

M. Straumanis ([5]) et H. Krebs ([6]), étudiant cette structure et ses variations entre 298 et 333°K, ont proposé respectivement, pour cet intervalle de température, les valeurs des coefficients de dilatation suivantes :

— perpendiculairement à l'axe c : $+ 74,09.10^{-6}$ et $+ 74,1.10^{-6}$;

— parallèlement à l'axe c : $-17,89.10^{-6}$ et $-17,9.10^{-6}$.

Nos déterminations sur du sélénium de pureté 5 N ont été effectuées dans une chambre Unicam S 150 de 298 à 486°K en utilisant la radiation de Cu α. Les capillaires de silice renfermant la poudre de sélénium ont été scellés sous vide secondaire sans introduction de getter.

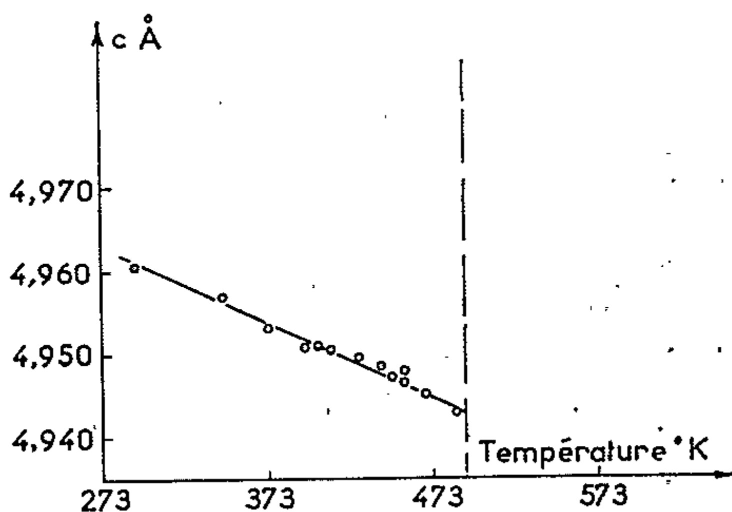


Fig. 2 – Variation de c

Les paramètres de la maille ont été déterminés en utilisant les raies de « diffraction en retour », correspondant à des angles de Bragg de 58 à 80°. Sont seules publiées ([7]) les distances réticulaires aux angles inférieurs à 53°. Aussi, indiquons-nous, dans le tableau I, la succession des plans réticulaires pour les angles supérieurs à 40°, correspondant aux raies des clichés établis à température ambiante, avec leurs distances et intensités.

TABLEAU I.

h k l.	*d.*	I.	*h k l.*	*d.*	I.
*1 0 4......	1,1746	m+	3 1 3......	0,8840	m
*3 0 2......	1,1193	m	3 0 4......	0,8821	F—
2 2 0......	1,0867	f	2 0 5......	0,8773	F
*2 1 3......	1,0782	F	3 2 1......	0,8531	m
1 1 4......	1,0749	f	0 0 6......	0,8261	f
2 2 1......	1,0623	m—	4 1 0......	0,8242	f
*2 0 4......	1,0340	m—	4 0 3......	0,8196	m
*3 1 1......	1,0232	m+	2 2 4...... / 3 2 2......	0,8175	m
2 2 2......	0,9967	f			
3 1 2......	0,9636	m+	2 1 5......	0,8142	m
*1 0 5......	0,9578	m+	4 1 1......	0,8127	f
4 0 0......	0,9433	f	1 0 6......	0,8072	m
2 1 4......	0,9347	m	3 1 4......	0,8001	F
2 2 3......	0,9095	f	4 1 2......	0,7820	m
1 1 5......	0,9018	m+	3 0 5......	0,7791	F

(*) Raies signalées ([7]).

Les résultats de 14 déterminations sont reportés dans le tableau II et sur les figures 1, 2 et 3. Ils mettent en évidence :

— l'absence de transformation allotropique dans tout le domaine de température;

— une forte augmentation du paramètre a, avec un coefficient de dilatation constant et égal à $+ 74{,}9 . 10^{-6}$ et une diminution du paramètre c, avec également un coefficient de dilatation constant et égal à $- 17{,}4 . 10^{-6}$, valeurs peu différentes de celles obtenues, à plus basse température, par M. Straumanis et H. Krebs;

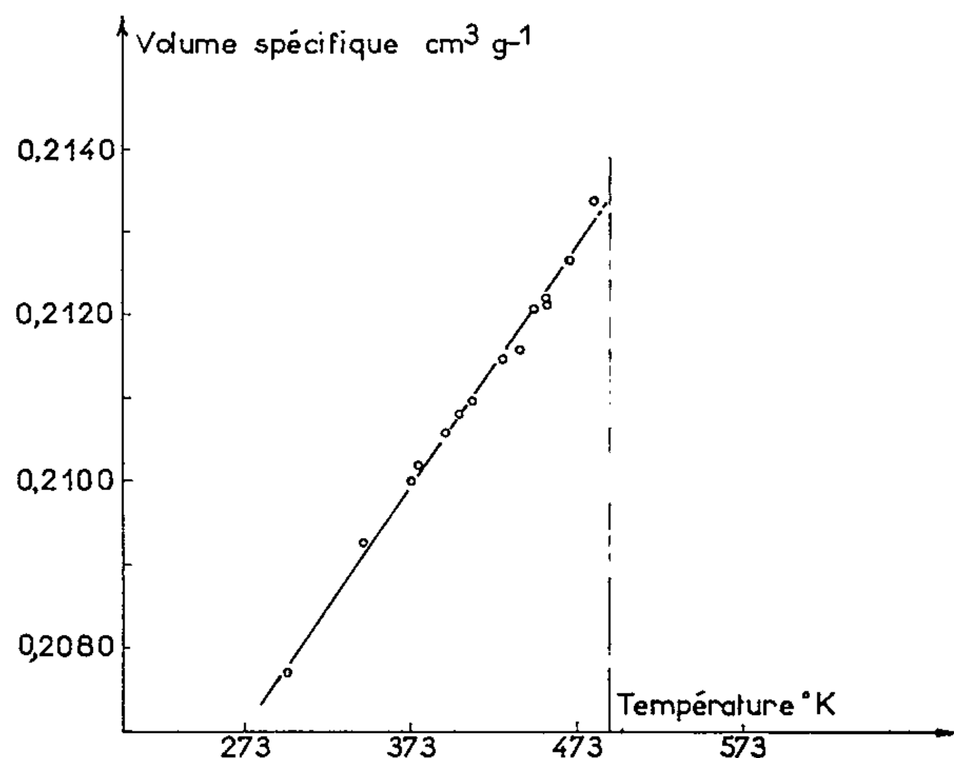


Fig 3 _ Variation du volume spécifique

TABLEAU II.

T (°K).	a (Å).	c (Å).	V (cm³.g⁻¹).
298	4,360 5	4,960 4	0,207 7
345	4,378 4	4,956 8	0,209 3
373	4,387 2	4,953 1	$0{,}209\,9_6$
395	4,391 5	4,950 6	0,210 2
404	4,397 0	4,950 8	$0{,}210\,5_5$
411	4,398 6	4,950 2	0,210 8
429	4,404 4	4,949 4	0,210 9
441	4,408 3	4,948 2	$0{,}211\,4_5$
441	4,406 1	4,948 2	$0{,}211\,5_5$
443	4,412 1	4,947 1	0,212 1
455	4,412 9	4,947 7	0,212 2
456	4,412 5	4,946 4	0,212 1
469	4,419 3	4,944 9	0,212 7
486	4,428 0	4,942 8	0,213 4

— une variation pratiquement linéaire du volume spécifique : les 14 points expérimentaux se répartissent sur une droite moyenne, dont l'équation déterminée par la méthode des moindres carrés est

$$V_{\langle Se \rangle} = 0{,}2078 + 28{,}4 . 10^{-6} [T^{°K} - 298], \quad \text{d'où} \quad V^{490}_{\langle Se \rangle} = 0{,}2133.$$

Si l'on admet pour la distribution des points expérimentaux autour de la droite, une loi normale de Gauss, l'écart quadratique moyen est

$$\sigma = 1,6.10^{-4}.$$

L. D. Lucas et G. Urbain proposent pour le volume spécifique du sélénium liquide :

$$V_{(Se)} = 0,2492 + 77.10^{-6}[T^{\circ K} - 490] \qquad \text{et} \qquad V^{490}_{(Se)} = 0,2492 \pm 11.10^{-4}.$$

Ce qui nous conduit à admettre

$$\frac{\Delta V}{V} = +16,8\,\%.$$

Ainsi se trouve confirmée et précisée la très grande valeur de la variation de volume à la fusion de la variété semi-métallique du sélénium.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) E. Bonnier, P. Hicter et Mme S. Aléonard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 166.

(2) O. Kubaschewski, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 931.

(3) A. N. Campbell et S. Epstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2679.

(4) L. D. Lucas et G. Urbain, Communication privée.

(5) M. Straumanis, *Z. Kristallogr.*, 102, 1940, p. 432; *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 726.

(6) H. Krebs, *Z. Metallkunde*, 40, 1949, p. 29; *Z. Physik*, 126, 1949, p. 769.

(7) *Standard X ray Diffraction Powder Patterns*, V, 1955, p. 55.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.)

PHYSICOCHIMIE. — *Perspectives en photoisomérisation infrarouge.* Note (*) de MM. **Jules Duchesne** et **Albert Van de Vorst**, présentée par M. Jean Lecomte.

En se basant sur les anticipations théoriques de Duchesne et les premiers résultats expérimentaux de Pimentel et ses collaborateurs, relatifs à l'acide nitreux, on discute le problème général des effets d'isomérisation moléculaire, induits par l'excitation de vibrations de symétrie appropriée au moyen du rayonnement infrarouge. L'application de la méthode est étendue à l'étude de quelques nouveaux cas.

Dès 1948, Duchesne montrait, par des considérations théoriques, que des modes normaux de vibration tout à fait spécifiques étaient susceptibles de jouer un rôle essentiel dans l'orientation préférentielle de certains types de réaction chimique ([1]), et il discutait, entre autres choses, l'incidence prépondérante des vibrations de torsion dans le mécanisme des réactions d'addition ([2]). Tout récemment, son collaborateur, L. Burnelle, proposait, sur cette base, une interprétation plus complète de l'addition en position *trans*, lors de la réaction de molécules de type acétylénique avec les halogènes ([3]). Dans ses travaux antérieurs, Duchesne ([2]) concluait, d'autre part, que les idées en cause impliquaient, en principe, la possibilité de réaliser des photoactivations infrarouges, à condition d'exciter des vibrations adéquates.

C'est en 1960, que Baldeschwieler et Pimentel ([4]) ont obtenu un premier et important succès dans cette direction, en induisant, par absorption infrarouge, l'isomérisation *cis-trans* de l'acide nitreux.

En 1963, Hall et Pimentel ([5]), analysant le mécanisme de la transformation en cause, montrèrent que celle-ci, déclenchée par une absorption correspondant à la vibration de valence OH ($3\,410\ \text{cm}^{-1}$), devait être accompagnée d'un transfert d'énergie efficace vers la vibration de torsion.

Il ne fait pas de doute que cette chimie vibrationnelle, réalisée à basse température ([6]), ouvre des horizons considérables, non seulement pour l'isomérisation de certains types de réaction, mais aussi pour l'analyse des facteurs qui régissent les transferts d'énergie intervibrationnels au sein d'une même molécule.

Considérons, en effet, l'énergie potentielle régissant les vibrations moléculaires. Exprimée sous la forme d'une série de Taylor, où l'origine des coordonnées coïncide avec le minimum du potentiel, elle s'écrit

$$V=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i+\frac{1}{2!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\,\partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i\,\partial q_j\,\partial q_k}\right)_0 q_i q_j q_k+\ldots$$

Dans cette relation, les termes du premier ordre sont nuls et l'identification des q_i aux coordonnées normales permet d'annuler également les termes mixtes du second ordre. Comme, d'autre part, V doit être invariant pour toutes les opérations de symétrie, les seuls termes du troisième ordre qui subsistent doivent se transformer selon une représentation totalement symétrique du groupe en cause, et il est évident que toute migration d'énergie intramoléculaire est sous leur dépendance exclusive. Dès lors, on peut s'attendre à ce que des vibrations différentes, mais adéquates, donnent lieu à des vitesses d'isomérisation dépendant de l'intensité de leur couplage avec la vibration de torsion.

Pour concrétiser cette situation, nous considérerons d'abord le cas de la molécule de 1.2-dichloroéthane qui est caractérisée, ainsi que le montre la figure 1, par trois isomères différents, à savoir une forme *trans*,

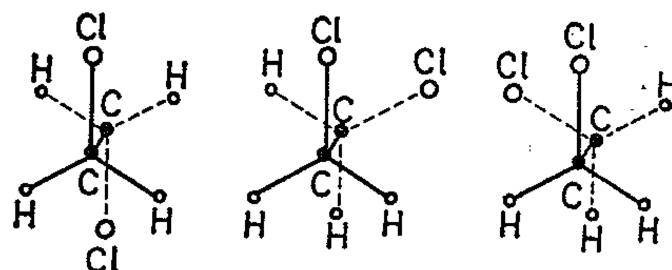


Fig. 1.

de symétrie C_{2h}, et deux formes gauches, de symétrie C_2. Les modes normaux de vibration de la molécule la plus stable (*trans*) [7] se distribuent

TABLEAU I.

Fréquences du 1.2-*dichloroéthane* [8].

Forme *trans* : C_{2h}. Classes.		Modes.	Fréquences (cm^{-1}).	Formes gauches : C_2. Classes.		Fréquences (cm^{-1}).
A_g......	ν_1 :	C—H valence	2 957	A......	ν_1 :	2 957
	ν_2 :	CH_2 déformation	1 445		ν_2 :	1 429
	ν_3 :	CH_2 rotation (*)	1 304		ν_3 :	1 264
	ν_4 :	C—C valence	1 052		ν_4 :	1 031
	ν_5 :	C—Cl valence	754		ν_5 :	654
	ν_6 :	CCCl déformation	300		ν_6 :	265
A_u......	ν_7 :	C—H valence	3 005		ν_7 :	3 005
	ν_8 :	CH_2 torsion	1 124		ν_8 :	1 207
	ν_9 :	CH_2 rotation (**)	768		ν_9 :	943
	ν_{10} :	torsion	122 [9]		ν_{10} :	125
B_g......	ν_{11} :	CH valence	3 005	B......	ν_{11} :	3 005
	ν_{12} :	CH_2 torsion	1 264		ν_{12} :	1 145
	ν_{13} :	CH_2 rotation (**)	989		ν_{13} :	881
B_u.....	ν_{14} :	C—H valence	2 957		ν_{14} :	2 957
	ν_{15} :	CH_2 déformation	1 450		ν_{15} :	1 429
	ν_{16} :	CH_2 rotation (*)	1 230		ν_{16} :	1 304
	ν_{17} :	C—Cl valence	709		ν_{17} :	677
	ν_{18} :	CCCl déformation	223		ν_{18} :	411

(*) Type « wagging ».
(**) Type « rocking ».

en quatre familles, désignées A_g, A_u, B_g, B_u, dont les fréquences sont indiquées dans le tableau I. Pour effectuer le passage *trans*-gauche, par une rotation de 120° de l'une des deux liaisons C—Cl autour de l'axe C—C, il conviendrait d'exciter la vibration de torsion jusqu'au sommet de la barrière de potentiel qui a été estimée à 1050 cm^{-1} ([10]). Toutefois, une telle solution, simple et directe du problème, n'est pas praticable vu la petitesse de la fréquence fondamentale en cause (122 cm^{-1}) ([9]) et le degré d'interdiction de ses harmoniques élevés. Pour surmonter cette difficulté, il semblerait suffire de faire usage d'une vibration fondamentale d'énergie suffisante.

On voit immédiatement que, dans le cas qui nous préoccupe, les seuls termes cubiques de la fonction potentielle sont de la forme $A_g \times A_g \times A_g$, $B_u \times B_u \times A_g$, $B_g \times B_g \times A_g$, et $A_u \times A_u \times A_g$. Comme les harmoniques impairs de la fréquence fondamentale de torsion ont la symétrie A_g, les transferts entraînant l'isomérisation ne peuvent être réalisés que par une activation infrarouge de symétrie $A_u(\nu_8 = 1\,124\ \text{cm}^{-1})$ ou $B_u(\nu_{16} = 1\,230\ \text{cm}^{-1})$, l'inactivité en absorption de A_g et B_g éliminant automatiquement ces cas.

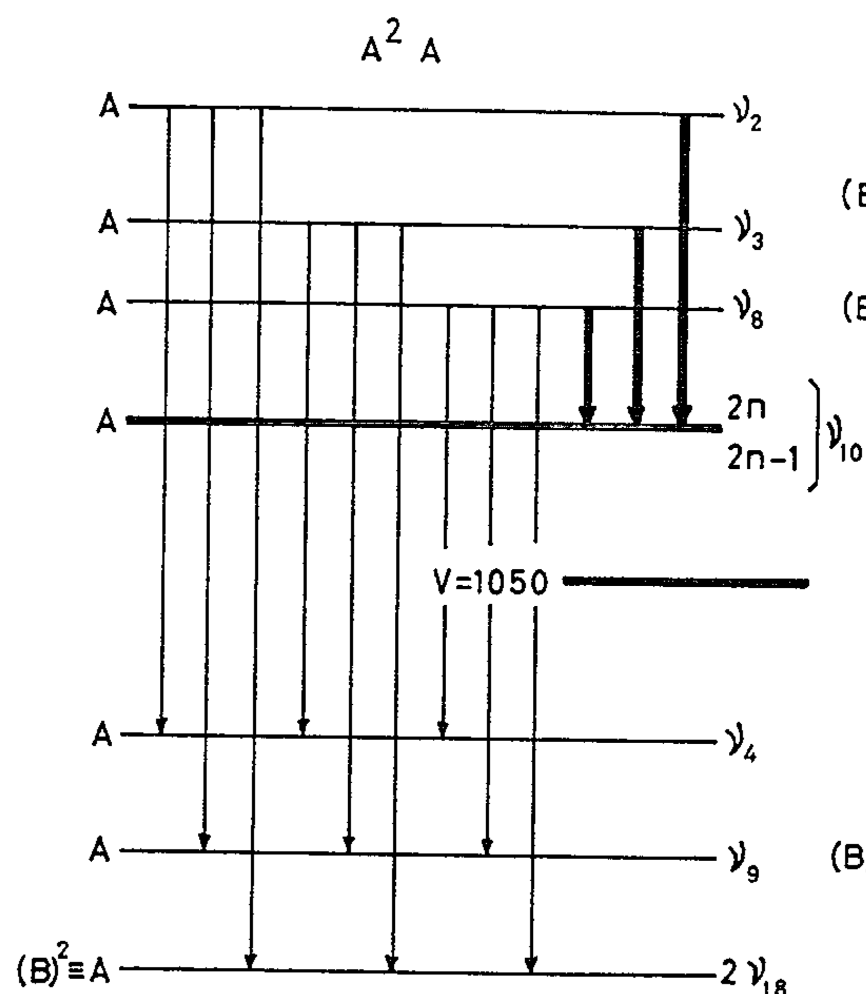


Fig. 2.

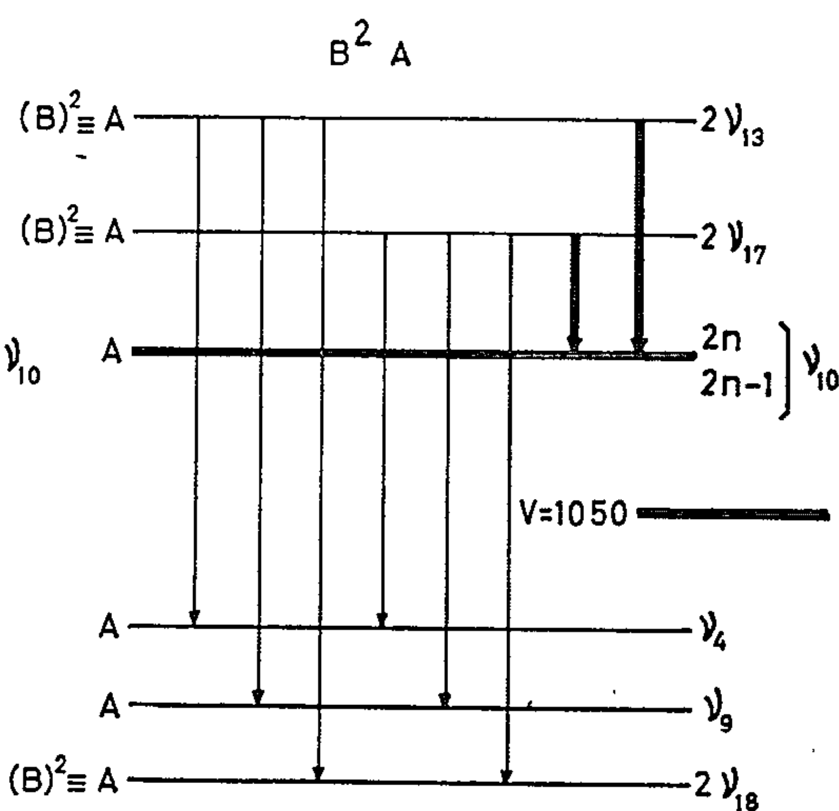


Fig. 3.

Dès lors, il est clair qu'aucune solution n'est possible à partir de la forme *trans* de la molécule, car les excitations susceptibles d'entraîner le transfert sont toutes de type $A_g[(A_g)^2, (B_u)^2, (B_g)^2$ et $(A_u)^2]$ et, par conséquent, interdites en infrarouge.

Par contre, la forme gauche de plus basse symétrie se prête fort bien à une isomérisation gauche-*trans*. En effet, dans ce cas, les seuls termes cubiques de la fonction potentielle sont, selon le tableau I, de la forme

A×A×A, B×B×A. Dans ces conditions, comme tous les harmoniques de la fréquence fondamentale de torsion ont la symétrie A, les transferts entraînant l'isomérisation peuvent être réalisés par une activation infrarouge d'une fondamentale de symétrie A($\nu_2 = 1429$, $\nu_3 = 1264$ et $\nu_8 = 1207$ cm^{-1}) ou d'un harmonique impair d'une vibration fondamentale de symétrie B ($2\nu_{13}$ et $2\nu_{17}$). Toutefois, tant en ce qui concerne A que B, il est clair que toute une série d'autres transferts sont possibles vers des vibrations de type A qui ne correspondent pas à des harmoniques de la fréquence fondamentale de torsion, mais qui sont relatives aux autres mouvements de la même famille. Les figures 2 et 3 illustrent donc les processus efficaces ou compétitifs en cause. Pour ces derniers, il faut cependant noter que le fait qu'ils impliquent des niveaux d'énergie assez différente diminue leur importance relative.

Quant à l'évolution de l'isomérisation, elle pourrait en principe être facilement suivie par l'étude des variations, au cours du temps, de l'intensité des bandes infrarouges, dont les fréquences sont rassemblées au tableau I, caractérisant la structure *trans*. Il est à noter ici que le schéma proposé reste, dans l'état actuel de nos connaissances, idéalisé sous certains aspects puisqu'aussi bien certaines des fréquences indiquées au tableau I n'ont, jusqu'à présent, été relevées que par spectroscopie Raman. Parmi d'autres exemples intéressants, nous pouvons citer les acides carboxyliques, où la barrière de potentiel correspondant à la rotation du groupement OH autour de la liaison C—O ne doit pas s'écarter sensiblement de 3 500 cm^{-1} ([11]).

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. DUCHESNE, *Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, Paris, 18, 1948, p. 72.

(2) J. DUCHESNE, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1120; *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 38, 1952, p. 197.

(3) *Voir* J. DUCHESNE, *XIIe Conseil Solvay de Chimie, Transfert d'énergie dans les gaz*, Bruxelles, 1962, p. 209.

(4) J. D. BALDESCHWIELER et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1008.

(5) R. T. HALL et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1889.

(6) J. DUCHESNE, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 722.

(7) S. MIZUSHIMA, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Acad. Press, New York, 1954, p. 20.

(8) S. MIZUSHIMA, *voir* (7), p. 220.

(9) I. ICHISHIMA, H. KANIGAMA, T. SHIMANOUCHI et S. MIZUSHIMA, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1190.

(10) S. MIZUSHIMA, *voir* (7), p. 57.

(11) S. MIZUSHIMA, *voir* (7), p. 88.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformation de phase d'un acier inoxydable austénitique* (25-20) *par écrouissage à basse température*. Note (*) de MM. **Roger Voyer**, **Félix Bertaut** et **Jean Geneste**, transmise par M. Louis Néel.

On a signalé, dans une Note précédente (1), la présence d'une phase quadratique à faces centrées dans la matrice cubique à faces centrées d'un acier inoxydable du type 25-20, fortement écroui à basse température. On propose ici un mécanisme de cette transformation sans diffusion.

Il est bien connu que les aciers inoxydables du type 25-20 c'est-à-dire contenant 25 % de chrome et 20 % de nickel ne subissent pas lors d'un écrouissage à basse température une transformation austénite (γ) $\rightarrow$ martensite (α) [(2), (3)]. Mais une étude par microdiffraction électronique de l'état écroui d'un tel acier a montré la présence d'une phase quadratique à faces centrées. Cette phase est en très faible teneur car elle ne peut être observée par diffraction de rayons X.

L'acier hypertrempé depuis 1150°C et vierge d'écrouissage (*fig.* 1) présente une phase cubique à faces centrées (c. f. c.) bien cristallisée pour laquelle $a = 3{,}59$ Å (*fig.* 3). La figure 2 montre l'aspect de l'acier

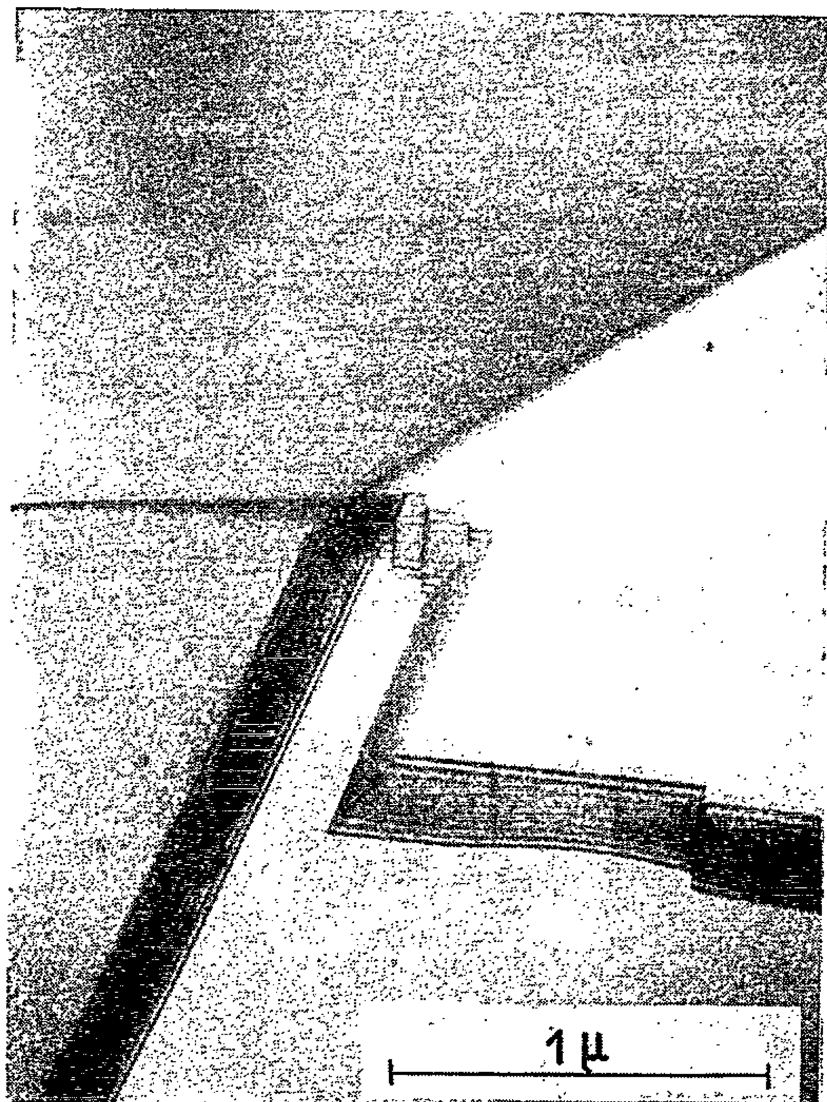


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Acier vierge d'écrouissage.

Fig. 2. — Acier écroui à 77°K.

La région cerclée, marquée A, correspond à la phase quadratique (cf. *fig.* 4).

écroui à 77°K. La microdiffraction électronique faite sur les endroits sombres (*fig.* 2 A) a décelé une phase quadratique à faces centrées (q. f. c.) avec $a = 3{,}28$ Å et $c/a = 1{,}33$ (*fig.* 4).

On remarque que le volume de la maille des deux phases est essentiellement le même et que la direction [002] q. f. c. se rapproche de la

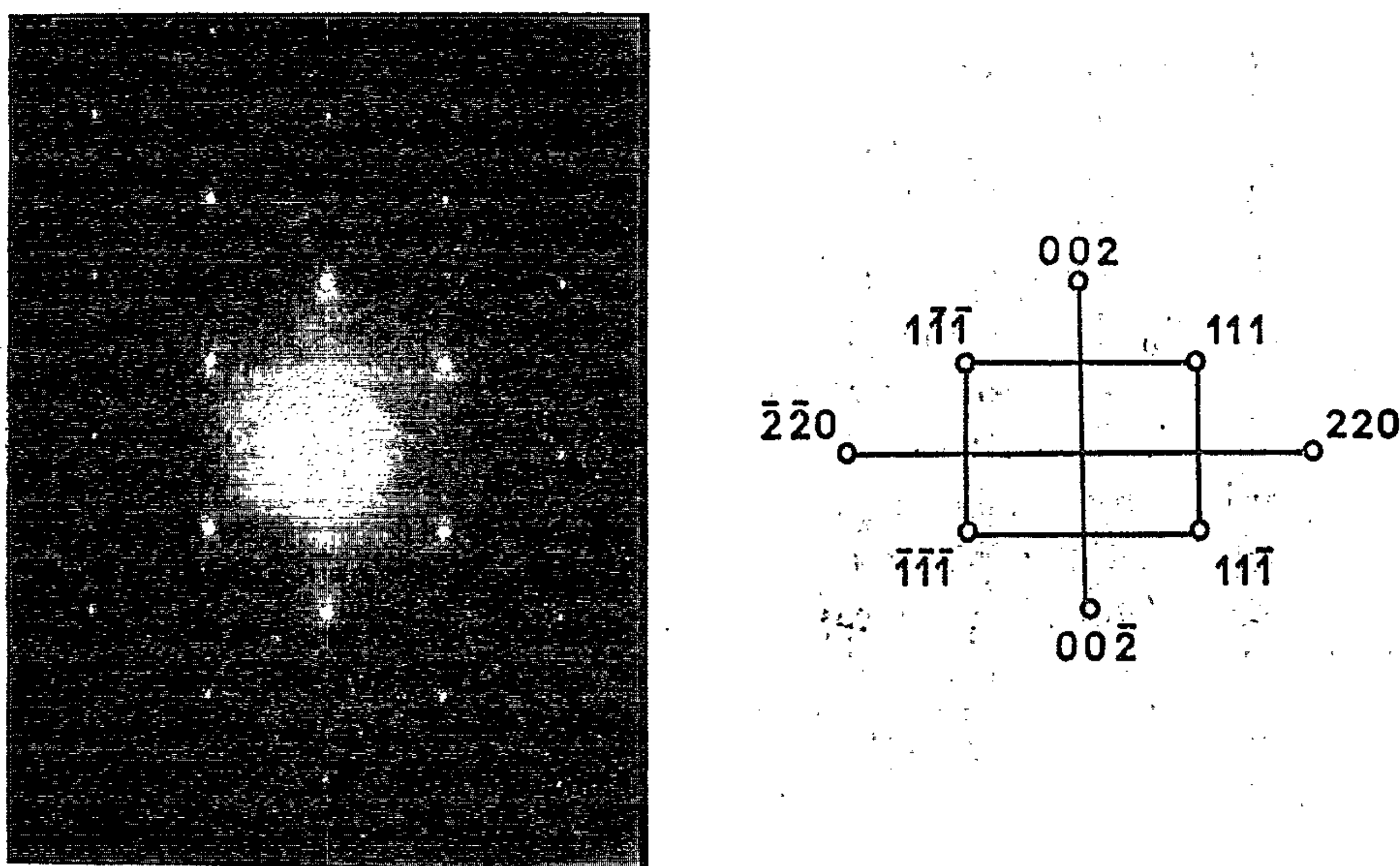


Fig. 3. — Phase cubique à faces centrées $a = 3{,}59$ Å.
Faisceau incident selon $[1\bar{1}0]$.

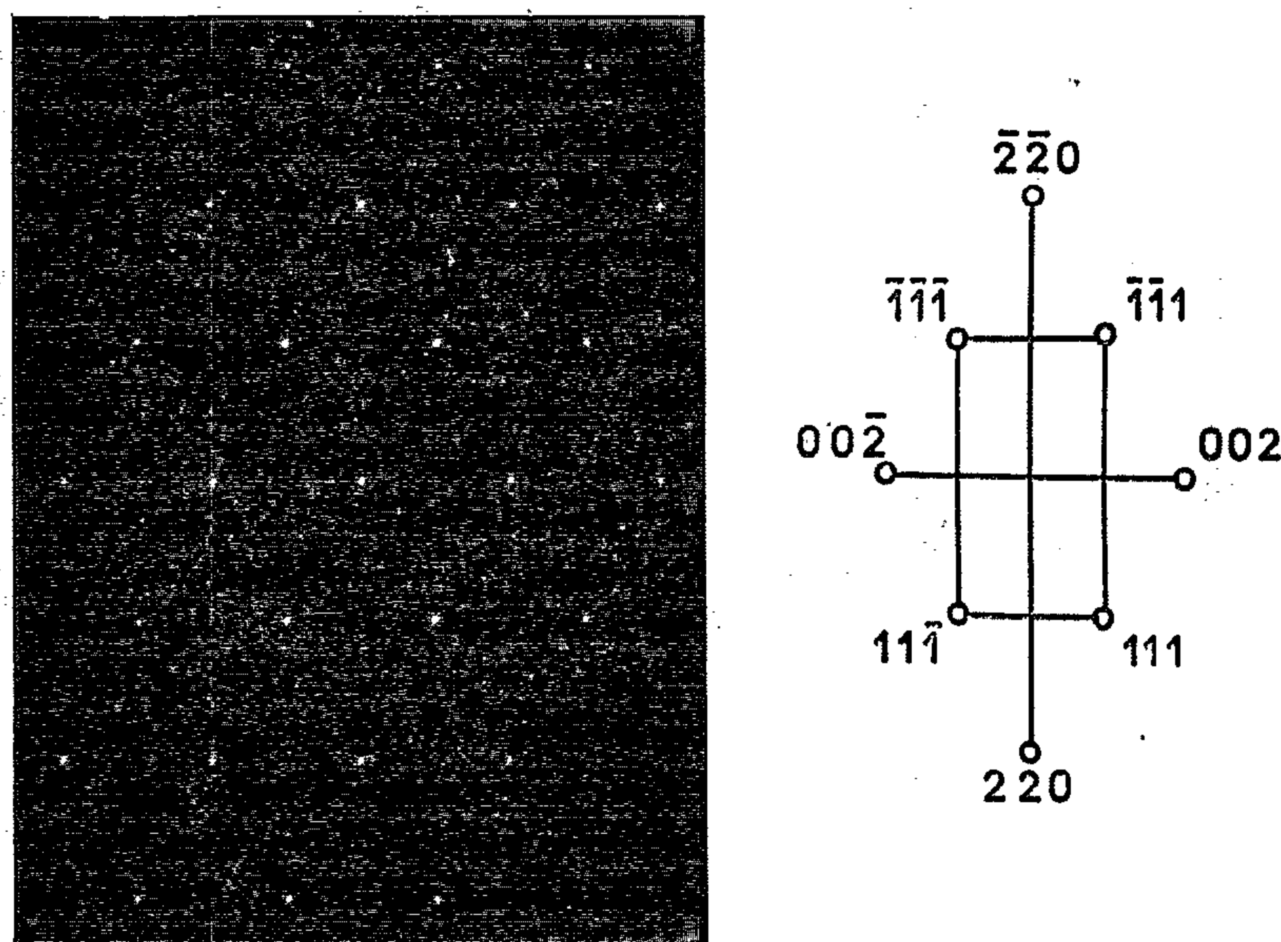


Fig. 4. — Phase quadratique à faces centrées $a = 3{,}28$ Å; $c = 4{,}38$ Å.
Faisceau incident selon $[1\bar{1}0]$.

direction [113] c. f. c. comme le montre la figure 5. On a trouvé que cette orientation n'était pas rigoureusement fixe, mais qu'elle pouvait varier de 5°.

Le mécanisme de transformation sans diffusion qui semblerait mieux expliquer les faits expérimentaux se rapproche du mécanisme proposé

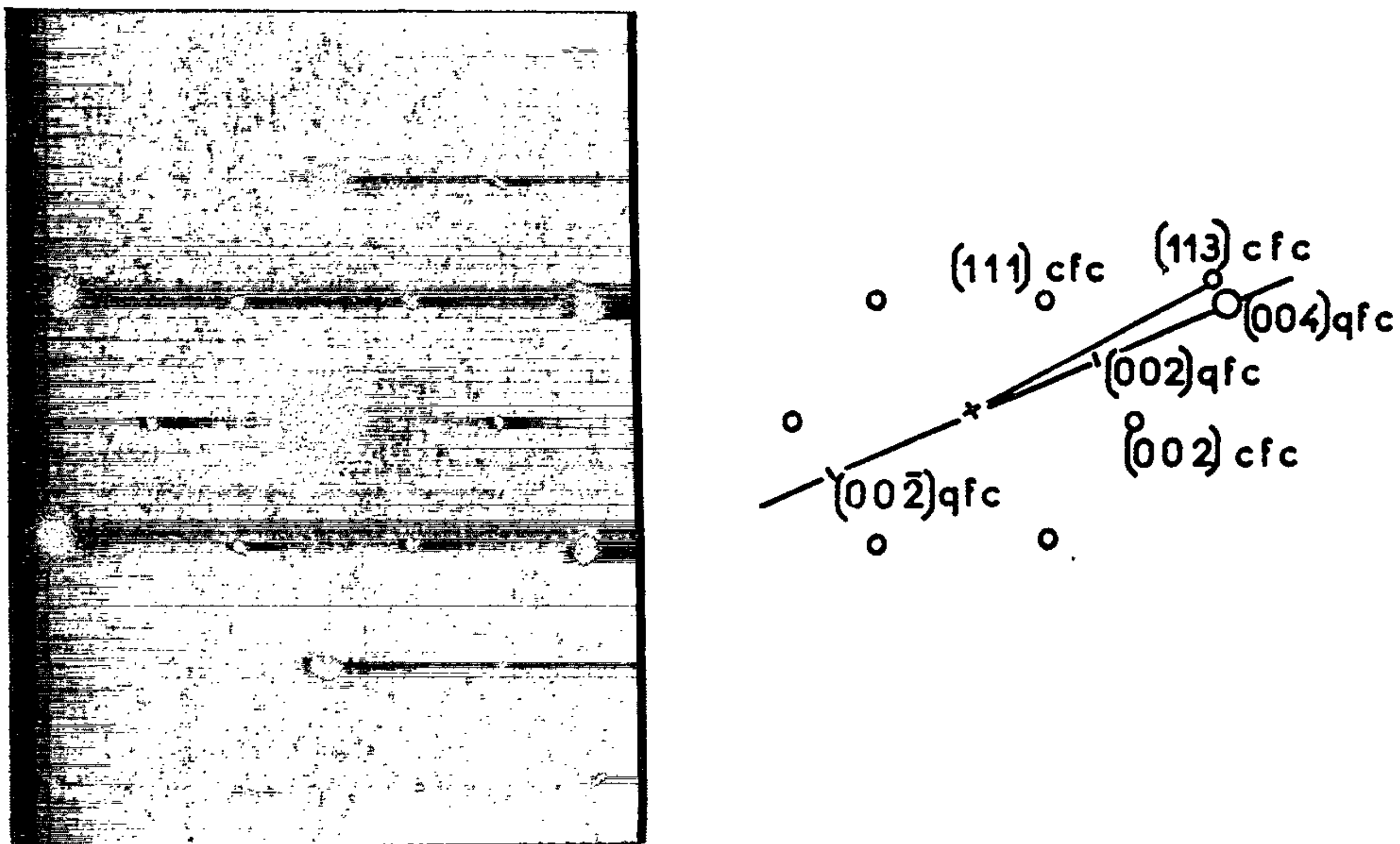


Fig. 5. — Orientation relative des phases cubiques et quadratiques.
La croix × correspond au centre du diagramme.

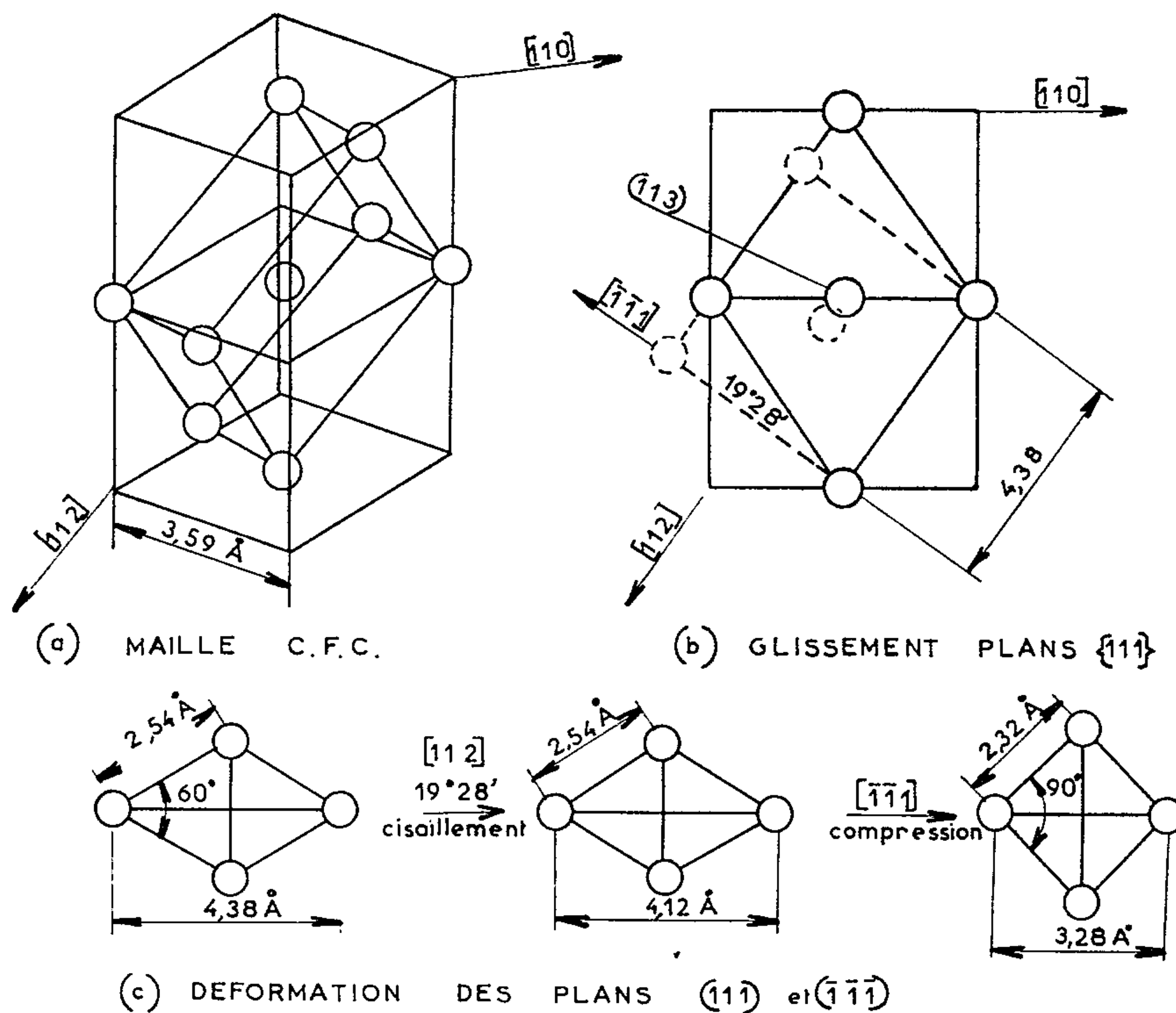


Fig. 6. — Passage de la phase cubique à la phase quadratique.

par Nishiyama (4) pour la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ sans diffusion. Afin d'illustrer le mécanisme de transformation on montre dans la figure 6 *a* deux mailles cubiques superposées ainsi que les atomes intéressés dans la transformation et faisant partie de la maille quadratique à corps centré dont le volume est moitié de celle à faces centrées. 1° il y a un glissement de 19°28′ des plans {111} dans la direction $[11\bar{2}]_\gamma$; ceci rend le plan de base perpendiculaire à l'axe $c = 4{,}38$ Å de la phase q. f. c.; 2° il y a compression dans la direction $[\bar{1}\bar{1}1]_\gamma$ suivi d'une rotation autour de la direction $[\bar{1}10]_\gamma$ afin de rapprocher [113] c. f. c. de [002] q. f. c.

Le mécanisme proposé remplit donc les conditions essentielles suivantes :

1. Le réarrangement atomique s'accomplit par *glissement des plans* {111} *sans diffusion.* Pour les métaux c. f. c. les plans {111} sont connus comme étant les plans de glissement les plus favorables.
2. La distance interatomique 4,38 Å est conservée au cours de la transformation. Elle devient l'axe *c* de la phase q. f. c.
3. Le volume de la maille élémentaire est conservé.
4. La direction [002] q. f. c. se rapproche de la direction [113] c. f. c.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) E. F. Bertaut, J. Geneste, R. Voyer et L. Weil, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3302.

(2) C. J. Guntner et R. P. Reed, *Trans. A. S. M.*, 55, 1962, p. 399.

(3) J. F. Watson et J. L. Christian, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 998.

(4) Z. Nishiyama, *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 23, 1934-1935, p. 638.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, chemin des Martyrs,* B. P. n° 319, *Grenoble.*)

POLAROGRAPHIE. — *Mécanisme de la réduction des acides nitrés.* Note (*) de MM. **Maurice Person** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement polarographique singulier des acides nitrés aromatoïdes en milieu alcalin s'interprète convenablement en faisant appel à des phénomènes complexes d'adsorption. Le mécanisme général proposé suppose essentiellement la formation du radical anionique $^{-}O_2C—Z—NO_2^{\overline{\cdot}}$ dont la réduction ultérieure est fortement inhibée.

La scission de la vague à 4 F des acides nitrés, déjà signalée pour les acides nitrobenzoïques [(1), (2), (3)], est un phénomène général en milieu alcalin et hydroalcoolique. Nous l'avons retrouvée pour les acides nitrés du thiophène, du furanne, du pyrrole et du N-méthylpyrrole. L'origine de cette scission ne peut être recherchée uniquement dans l'influence de la dissociation de l'acide : la différence des incréments apportés par les groupes $—CO_2H$ et $—CO_2^-$ ne peut en effet justifier l'écart observé entre les deux vagues. Dans les différents cas l'étude critique d'un ensemble de données expérimentales nous a conduits à déceler l'influence de phénomènes d'adsorption à l'électrode et à proposer un mécanisme général de la réduction.

Nous avons tout d'abord observé que la scission de la vague à 4 F du groupe NO_2 n'apparaît qu'en présence d'une *substance susceptible de s'adsorber à l'électrode* (éthanol, gélatine ou acide phénylacétique).

Par contre, dans les solutions aqueuses tamponnées exemptes de substances adsorbables (en particulier dans les tampons de Britton-Robinson) on n'observe généralement aucune scission.

Quand il y a scission, elle apparaît dès les pH neutres et persiste en milieu très alcalin.

Milieu alcalin. — En solution hydroalcoolique, la hauteur de la première vague de scission A tend, au-delà de pH 10, vers une hauteur constante A_l qui est toujours voisine du quart de la hauteur totale de la vague observée en milieu acide. A un pH donné la scission apparaît progressivement et la hauteur de A diminue avec le pourcentage d'alcool jusqu'à sa valeur limite A_l (*fig.* 1).

Or une telle scission apparaît également pour les nitrobenzènes en présence de camphre [(4), (5)] et elle a été attribuée à la fixation réversible d'un électron suivi de la réduction de l'anion radicalaire formé. Nous avons vérifié qu'en solution aqueuse l'addition du camphre scinde également la vague des acides nitrés.

On doit donc admettre que A_l, qui présente les caractéristiques d'une vague de diffusion pure, correspond à une réduction à 1 F.

L'hypothèse précédente a pu être vérifiée par *polarographie oscillographique* (*fig.* 2). Un balayage cathodique primaire en solution alcaline hydroalcoolique fait apparaître deux pics A et B. Par réoxydation on observe A′ et C′. Le balayage cathodique secondaire montre trois pics C, A et B; mais, si l'on arrête le balayage cathodique primaire au potentiel $(E_p)_A$ et si l'on réoxyde immédiatement, par balayage anodique, C′ n'apparaît plus mais A′ subsiste. Or le couple C, C′ manifeste certainement l'équilibre $RNHOH \rightleftharpoons RNO + 2e + 2H^+$. La réduction en A ne conduit donc pas à l'hydroxylamine et le système (A, A′), qui apparaît comme sensiblement réversible ($\Delta E_p = 0{,}07$ V) et consomme 1 électron, doit correspondre à l'équilibre $RNO_2 + e \rightleftharpoons RNO_2^-$.

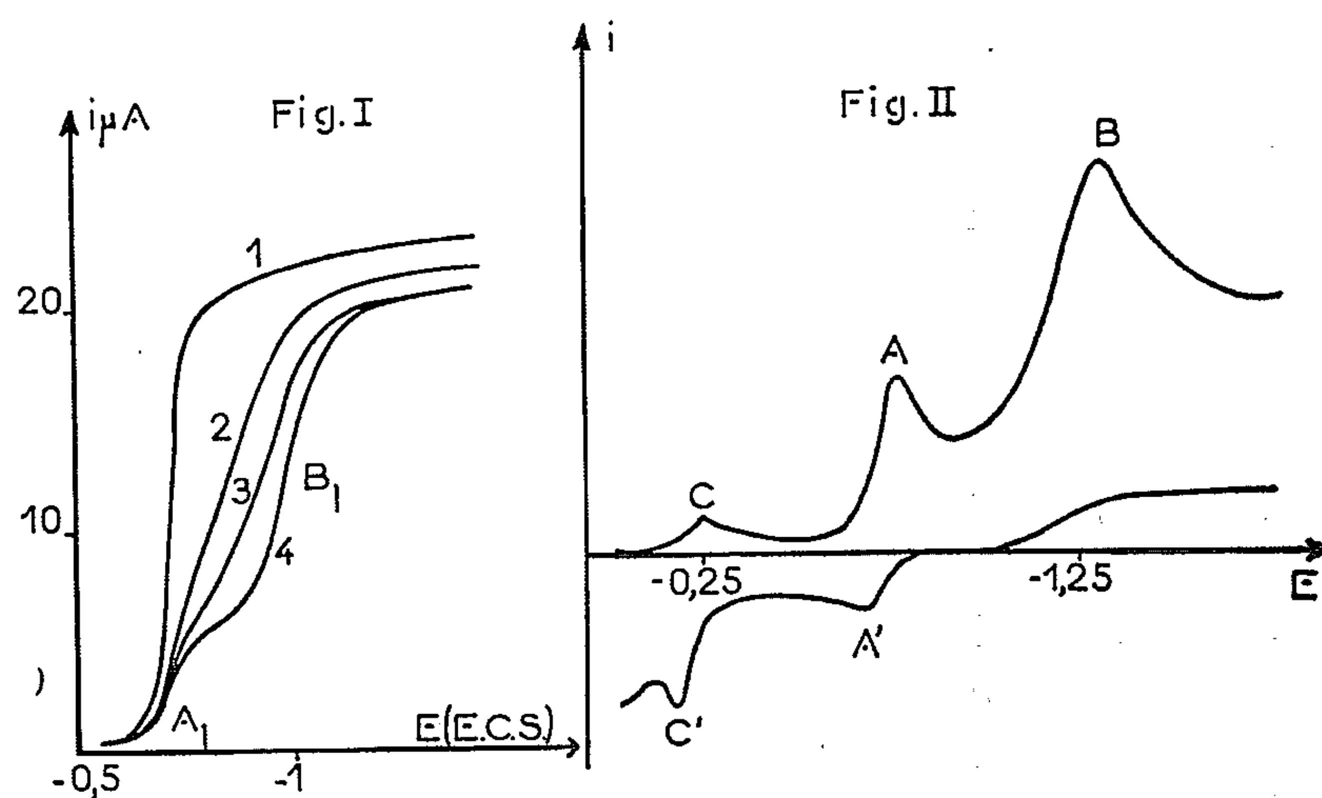


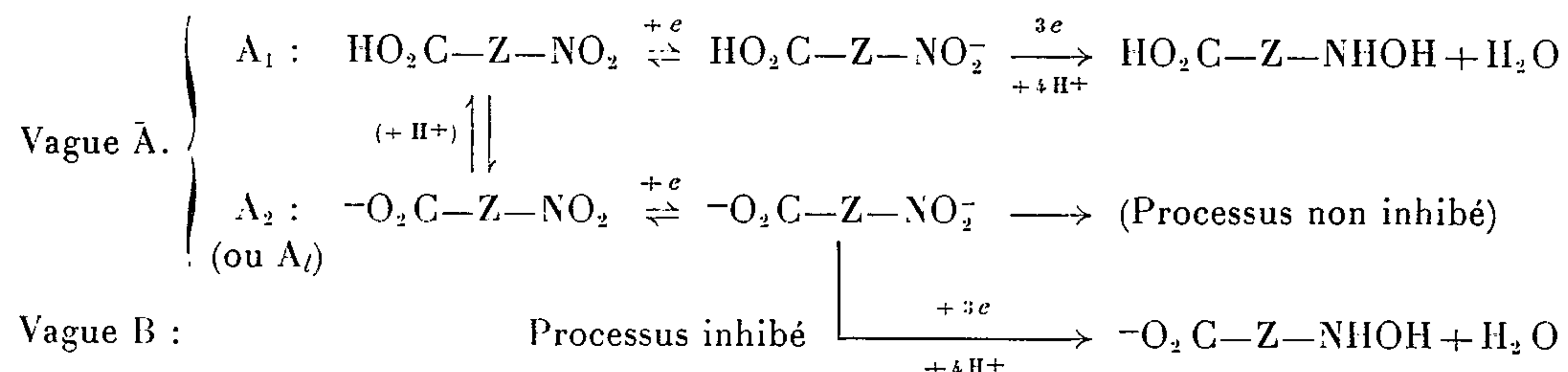
Fig. 1. — Vague de l'acide *m*-nitrobenzoïque à pH 10 (tampon B. R.). Influence de la concentration en éthanol : 1 : 0 %, 2 : 5 %, 3 : 7 %, 4 : 20 %. (*i*, microampères; E, volts E. C. S.).

Fig. 2. — Polarogramme oscillographique de l'acide nitro-4 thiophène carboxylique-2 (pH, 9,15; tampon B. R.; éthanol à 10 %; E, volts E. C. S.).

D'autre part, l'entité RNO_2 réductible selon A_l ne peut être, en milieu très alcalin, que l'anion de l'acide puisque la vague présente les caractéristiques d'une vague de diffusion pure. La deuxième vague (B_l) correspondra donc à la réduction à 3 F de l'entité $^-O_2$—Z—NO_2^-. *C'est la réduction de cette entité qui est inhibée par les substances adsorbables.*

Milieu neutre ou faiblement alcalin. — Aux pH neutres ou faiblement alcalins (et en milieu hydroalcoolique) la hauteur de A diminue progressivement et tend vers A_l. Diverses données expérimentales nous ont conduits à admettre l'hypothèse que A est en fait la résultante de deux processus de réduction : *a.* Un processus *cinétique* opérant sur la forme non dissociée et consommant au total 4 F (fraction A_1) et, *b.* un processus opérant sur la forme dissociée qui se trouve partiellement ou totalement bloqué au premier stade de réduction à 1 F (fraction A_2 tendant vers A_l en milieu

alcalin). La vague B correspondra donc à un stade de réduction inhibé à 3 F de l'entité $^{-}O_2C—Z—NO_2^{-}$:



Nous retiendrons deux arguments essentiels en faveur de ce mécanisme. Nous avons tout d'abord constaté l'existence d'une morphologie typique, particulièrement accentuée dans le cas de l'acide nitro-5 thiophène carboxylique-2 (apparition d'une vague en forme de S renversé entre pH 6 et 9). La morphologie de ces vagues s'interprète facilement si l'on admet que l'entité qui se réduit subit une répulsion par effet ψ statique lorsque le potentiel augmente. Une telle répulsion sera d'autant plus sensible que la charge de la particule est plus élevée. La vague comporte donc une fraction attribuable à la réduction de $^{-}O_2C—Z—NO_2$; mais elle doit également comporter une fraction attribuable à la réduction de $HO_2C—Z—NO_2$. Seule cette fraction peut en effet rendre compte de la variation de sa hauteur avec le pH.

Le deuxième argument s'appuie sur le comportement singulier de l'acide orthonitrobenzoïque. Pour cet acide, à partir de pH 8 et même en solution aqueuse, on observe trois vagues A_1, A_2 et B. A_1 décroît avec le pH, s'annule à pH 10 et possède un caractère cinétique très marqué (i indépendant de la pression de mercure). A_2 ne présente pas de caractère cinétique et n'atteint d'ailleurs pas la valeur limite A_l. La scission apparaît dans ce cas en l'absence de toute substance tensioactive et il faut alors admettre que c'est le produit de réduction lui-même qui s'adsorbe à l'électrode et inhibe partiellement la réduction ultime du radical anionique en séparant les vagues A_2 et B. Nous avons pu vérifier cette conclusion en étudiant les courbes électrocapillaires de l'acide en milieu alcalin.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. E. Page, J. W. Smith et J. G. Waller, *J. Phys. Chem.*, 53, 1949, p. 545.
(2) S. F. Dennis, A. S. Powell et M. J. Astle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1494.
(3) J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 274.
(4) L. Holleck et M. S. Exner, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 46.
(5) B. Kastening et L. Holleck, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 823.

(Faculté des Sciences de Dijon.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Bromation des polybutadiènes*-1.4 cis. Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Henri Gueniffey** et **Jean Brossas**, présentée par M. Georges Champetier.

La bromation des polybutadiènes-1.4 *cis* a été étudiée. A partir des substances macromoléculaires obtenues, on a cherché à obtenir par débromhydratation ou par réduction, des dérivés susceptibles de se prêter ultérieurement à des déterminations de grandeur moléculaire. L'hydrogénation par $LiAlH_4$ donne des substances polyméthyléniques. La débromhydratation en présence de LiBr dans la diméthylformamide crée des séquences de doubles liaisons conjuguées, mais la transformation n'est pas complète. Ces polyènes bromés ont été préparés également en vue de tenter la réalisation de nouvelles substances macromoléculaires.

La bromation des polyisoprènes-1.4 *cis* a été étudiée par divers auteurs [1] alors que celle des polybutadiènes-1.4 *cis* ne paraît pas avoir fait l'objet de travaux particuliers. Cette bromation présente de l'intérêt dans la mesure où il est possible d'atteindre pratiquement toutes les doubles liaisons, tout en évitant l'attaque des groupements méthyléniques. Pour parvenir à ce résultat il convenait, *a priori*, d'éviter dans la mesure du possible les réactions radicalaires. Les macromolécules ainsi envisagées ne posséderaient que des atomes de brome sur carbones secondaires alors que les polyisoprènes bromés ont, en principe, autant de bromes tertiaires que secondaires; l'avantage escompté des polybutadiènes bromés serait donc d'avoir une réactivité régulière correspondant à un seul type de groupements HC—Br.

La matière de départ est constituée par du polybutadiène-1.4 *cis* renfermant 98 % de motifs 1.4 *cis* et qui, purifié par des dissolutions et des reprécipitations successives dans le couple benzène-méthanol, donne une substance ayant la composition suivante : calculé %, C 88,89; H 11,11; trouvé %, C 88,04; H 11,03; cendres, 0,5.

La spectrographie infrarouge confirme naturellement le caractère polyénique et la configuration essentiellement *cis* du polyène purifié.

Une étude comparative de la bromation des deux polyènes considérés a été faite. Par action du brome dans $HCCl_3$, sur le polyène en solution très diluée dans le même solvant et pour des températures comprises entre — 20 et + 20°C, on note, après 1 h de réaction, un taux de fixation de $n = 98$ pour le polyisoprène et de $n = 94$ pour le polybutadiène. Il est à remarquer que lorsque la teneur en brome du réactif est supérieure de 10 % à la quantité stœchiométrique, une forte insolubilisation se manifeste en fin de réaction et la rapidité avec laquelle se déroule ce phénomène gênant paraît dépendre des concentrations respectives en brome et en polybutadiène. L'augmentation de la concentration en polyène n'est pas souhaitable car le milieu risque de ne plus être homogène et des agrégats

étant attaqués superficiellement il en résulte une insolubilisation partielle de macromolécules incomplètement attaquées. Pour éviter cet écueil, la meilleure procédure consiste à utiliser une solution chloroformique à 0,5 g/l de polybutadiène et de lui ajouter en une seule fois le réactif brome-chloroforme contenant seulement un excès de brome de 10 % par rapport à la quantité stœchiométrique. Après précipitation par le méthanol et purification, la substance obtenue a la composition suivante : calculé %, C 22,42; H 2,80; Br 74,76; trouvé %, C 22,50; H 2,86; Br 74,1.

Le nombre n de motifs atteints par la réaction [2], est calculé d'après les déterminations C, H, Br; dans la plupart des essais effectués, le taux de fixation a été trouvé supérieur à 99.

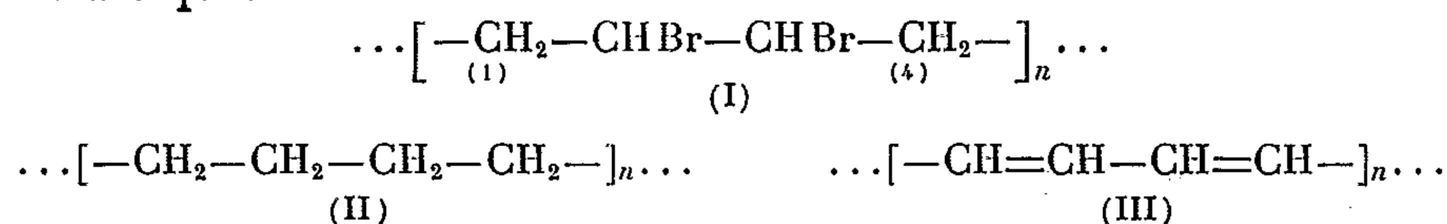
Les polybutadiènes bromés se présentent sous forme de poudre blanche stable à la température ordinaire, se décomposant à partir de 80°C avec libération de HBr, tandis que vers 120°C la décomposition est quasi instantanée. Ces corps sont peu solubles à froid dans $HCCl_3$, moins encore dans CCl_4 ou C_6H_6; ils sont solubles dans le tétrahydrofuranne, la diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, mais ces deux derniers solvants semblent favoriser une débromhydratation partielle qui donnerait à la chaîne une certaine flexibilité de part et d'autre des doubles liaisons reconstituées. L'étude de la solubilité des substances totalement ou partiellement bromées tend à montrer qu'on est en présence de macromolécules principalement linéaires. La conformation la plus probable des motifs dibromo-2.3 butane correspond à deux atomes de brome en position éloignée et l'encombrement stérique qui en résulte gêne certainement les rotations, d'où une flexibilité limitée de la chaîne, ce qui explique les difficultés éprouvées pour dissoudre ces substances.

Pour confirmer la disparition pratiquement complète des liaisons éthyléniques, l'ozonisation du dérivé renfermant pratiquement le maximum de brome ($n = 98$) a été tenté. Il n'est pas aisé de faire agir l'ozone sur une substance macromoléculaire de faible solubilité, cependant une suspension dans le chloroforme a été soumise pendant 10 mn à un courant d'oxygène ozonisé (100 l/h à 15 g/l) sans qu'un changement quelconque puisse être mis en évidence quant à la composition centésimale, au spectre infrarouge, ni aux propriétés physiques du produit étudié.

L'étude spectrographique confirme aussi ce qui précède. La disparition des bandes de l'insaturation à 1630 et à 911 cm^{-1} est constatée, ainsi que celle des bandes comprises entre 1100 et 950 cm^{-1}, représentant la forme *cis* des polybutadiènes. Toutefois, le produit présente les bandes de $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br$ à 1250-1240, 1150-1140, 965 et 780 cm^{-1}, cette dernière est probablement due aux bromes sur carbones voisins. La bande à 1433 cm^{-1} confirme la présence de $>CH_2$ inaltérés. Par ailleurs, il n'a jamais été constaté de dégagement de HBr durant ces bromations.

Les déterminations C, H, Br, l'ozonolyse et les spectres infrarouges sont en concordance et tendent à montrer que l'addition du brome sur les doubles liaisons est la seule réaction susceptible de se produire dans les conditions décrites. Les réactions de cyclisation, gênantes dans le cas des polyisoprènes, ne sont pas à envisager ici, mais en revanche, quelques scissions de chaîne ne sont pas tout à fait exclues malgré les conditions opératoires très douces. Par suite de la faible solubilité de ces dérivés bromés qui sont, par surcroît, peu stables à la chaleur, les méthodes de fractionnement et les déterminations des masses macromoléculaires paraissent difficilement praticables.

L'hydrogénation a été envisagée comme un moyen de désencombrer la chaîne sans risquer une altération notable du squelette. Le dérivé bromé ($n = 98$) est réduit par $LiAlH_4$ en solution dans le tétrahydrofuranne à chaud (8 h), un produit renfermant encore un certain nombre de doubles liaisons et du brome est obtenu, mais néanmoins il présente, pour une part, les caractères des polyméthylènes. Pour réaliser une réduction plus complète, on peut utiliser LiH [3] et allonger la durée de la réaction. Une étude est en cours pour examiner le parti qu'on peut tirer de ces résultats au point de vue de la détermination des masses moléculaires. Le produit (II) obtenu dérivant d'un polybutadiène linéaire à plus de 98 %, devrait être moins ramifié que les polyméthylènes issus de la polymérisation classique.



La débromhydratation de (I) a été étudiée; trois types de structures insaturées peuvent, en principe, prendre naissance : des doubles liaisons conjuguées ou cumulées et des triples liaisons. Le premier processus est sans doute le plus probable, mais l'arrachement de HBr peut donner lieu à la formation de ponts intermoléculaires, ou de cycles intramoléculaires.

Si l'on admet que les bromes se trouvent en position éloignée, la réaction d'élimination se fera de préférence avec les hydrogènes des carbones 1 et 4. Des séquences de doubles liaisons conjuguées ont été réalisées différemment par divers auteurs [(4), (5), (6)], mais il n'était nullement exclu que les polybutadiènes bromés (I) puissent fournir des substances (III) de masses moléculaires élevées et possédant peut-être de plus longues séquences de doubles liaisons conjuguées. L'élimination de HBr peut se faire par action de la chaleur, ou bien par LiBr en milieu ionisant. En chauffant le produit (I) sous argon, il se forme une substance brun violacé dont l'analyse fait apparaître un excès de carbone par rapport aux prévisions. En solution dans la diméthylformamide (température ambiante, sous argon) et en présence de LiBr, la réaction est lente et tend vers une limite après élimination de 15 à 20 % du brome; la réaction effectuée

à la température de 90°C conduit à l'élimination du tiers de la quantité initiale d'halogène; enfin au reflux, la réaction est encore plus rapide et l'on recueille un composé tout à fait insoluble. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Température (°C).	Durée de réaction (h).	Déterminations analytiques C.	H.	Br.	Degré de débromhydratation (%).
20	120	30,92	5,56	62,04	35
90	24	46,76	4,21	48	70
145	1	58,8	6,66	36	81

Des changements de coloration du rose au violet puis au noir, sont observés durant la réaction; ils sont liés probablement à la longueur moyenne des séquences. Le spectre ultraviolet au début de la réaction fait apparaître des maximums d'absorption à 3 000, 3 200 et surtout 3 500 Å, ce qui correspond à des séquences de quatre à six doubles liaisons conjuguées; en fin de réaction, le produit est totalement insoluble et noir brillant.

A titre de vérification il a été procédé à des tentatives de fixation du brome sur les composés obtenus, celle-ci est rapide dans le cas d'une substance ayant subi une débromhydratation partielle; au contraire, pour un produit ayant subi une débromhydratation plus poussée, la fixation de l'halogène paraît difficile et elle est encore inachevée au bout de 15 jours; ceci est en accord avec des observations déjà faites [7]. Par action de l'ozone (100 l/h, 15 g/l, 30 mn), un changement de coloration est observé et le corps initialement noir redevient blanc, ce qui indiquerait une forte régression de la conjugaison. Des réactions de débromhydratation ont également été étudiées dans d'autres milieux ionisants, tels que le diméthylsulfoxyde ou la N-méthylpyrrolidone, des produits noirs brillants tout à fait insolubles dans les solvants ont été obtenus.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) G. J. Blommfield, *J. Org. Chem.*, 43, 1944, p. 114.
(2) C. Pinazzi et R. Pautrat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1997.
(3) J. E. Johnson, R. H. Blizzard et H. W. Carhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3664.
(4) C. Sadron, J. Parrod et J. P. Roth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2206.
(5) J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2356.
(6) J. P. Roth, P. Remmp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2970.
(7) M. Jozefowiez, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1963, p. 2037.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Caen* et *Collège Scientifique Universitaire, Le Mans.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la spectrophotométrie différentielle à l'étude des interactions qui s'exercent entre les trois constituants d'une solution de polyoxyéthylène dans un solvant binaire.* Note (*) de MM. **Lucien Monnerie** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

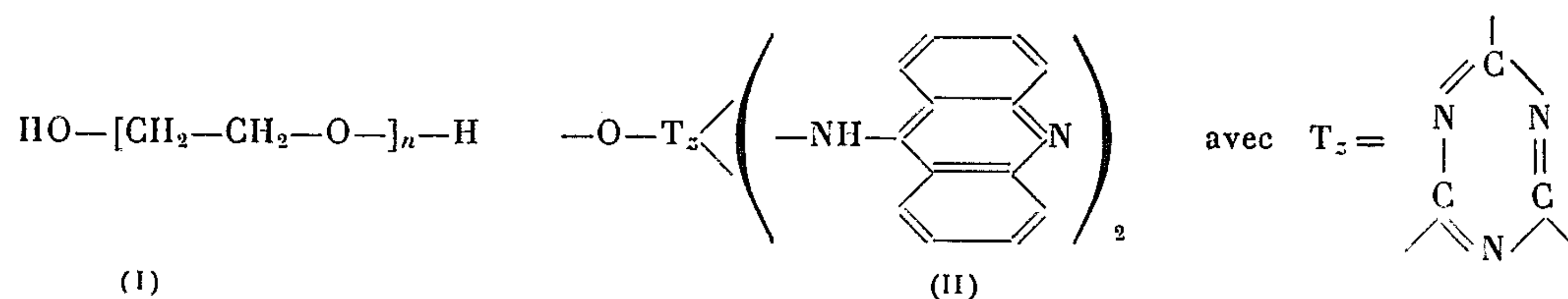
Si le spectre d'absorption d'un colorant R dissous dans un mélange binaire S-T varie avec la composition de ce solvant mixte et si ce colorant peut être fixé chimiquement sur une structure macromoléculaire, on peut obtenir, en comparant les spectres des solutions : polymère marqué-S-T et R-S-T, des indications sur l'environnement des macromolécules dissoutes dans les mélanges S-T. Cette méthode a été appliquée au polyoxyéthylène.

1. Principe. — Lorsqu'un polymère P est dissous dans un solvant mixte S-T (S, solvant; T, tiers corps), l'inégalité des interactions qui s'exercent entre les trois constituants du système ainsi formé est à l'origine d'hétérogénéités locales de concentration qui peuvent provoquer, dans certains cas, la séparation du système en deux phases [1]. Même si le système reste homogène, on doit considérer qu'une macromolécule, placée au sein d'un solvant binaire, s'entoure d'une gaine dont la concentration n'est pas égale à la composition globale du solvant mixte.

Soit R un réactif coloré soluble dans les mélanges S-T et dont le spectre d'absorption évolue régulièrement quand on modifie la composition T/S du solvant mixte. Si ce réactif R peut être fixé chimiquement sur le polymère P (P + R → PR), il pourra servir d'indicateur en vue d'obtenir des informations sur la composition réelle du milieu solvant dans le voisinage immédiat des macromolécules marquées PR en solution. Il suffira de comparer systématiquement les spectres d'absorption des mélanges ternaires PR-S-T et R-S-T.

Nous décrirons, dans ce qui suit, quelques expériences relatives au polyoxyéthylène.

2. Marquage du polyoxyéthylène par un réactif chromogène. — Le polyoxyéthylène (I) a été marqué en substituant les fonctions hydroxyles terminales par des groupements chromogènes (II) formés eux-mêmes par condensation du chlorure de cyanuryle et de l'aminoacridine. Nous avons opéré suivant un procédé que nous avons déjà décrit antérieurement [2].



Ce colorant a été précisément choisi à cause des modifications sensibles que subit son spectre d'absorption lorsqu'il est dissous dans des solvants binaires de concentration variable.

3. Processus expérimental :

— En solution aqueuse, le colorant R seul est caractérisé par un spectre présentant trois maximums d'absorption respectivement situés à 3 820, 4020 et 4 260 Å et par un épaulement à 3 610 Å.

— Dans le même milieu, celui du polymère marqué PR en diffère très légèrement par le développement de l'épaulement à 3 610 Å.

— La comparaison d'une solution R-eau (cellule 1) et d'une solution PR-eau (cellule 2) dont les concentrations sont telles que ces mélanges absorbent également à 4 020 Å permet de tracer un premier spectre différentiel D_0 très peu accusé dans la région 3 800-4 500 Å où nous opérons.

— La même expérience est reproduite après introduction, dans les deux solutions, d'une quantité équivalente d'un tiers corps T. On obtient un spectre différentiel D entre les deux mélanges ternaires R-eau-T (cellule 1) et PR-eau-T (cellule 2). Celui-ci est généralement bien plus accusé que D_0. La soustraction graphique $D - D_0$ permet de le corriger et conduit à un profil Δ caractéristique de l'effet qu'on cherche à mettre en évidence.

— Pour reconnaître si ce profil Δ traduit une surconcentration de T au voisinage du polymère qui porte les groupements chromogènes, il suffit de tracer le spectre différentiel Δ^+ entre deux solutions R-eau-T de même concentration en R et dont les concentrations en T sont respectivement égales à c (cellule 1) et $c + dc$ (cellule 2), dc étant positif.

— Une sous-concentration du tiers corps au voisinage des macromolécules se manifeste par le fait que les reliefs Δ et Δ^+ sont opposés.

4. Résultats expérimentaux. — Les essais ont été effectués avec des mélanges ternaires homogènes contenant 0,5 g/l^{-1} en polyoxyéthylène et 1 % en tiers corps. Les résultats observés sont notés :

+ (surconcentration du tiers corps au voisinage des macromolécules); — (sous-concentration) et o (effet non décelable).

4.1. *Solutions aqueuses : polyoxyéthylène-eau*-T :

T.....	Carbonate de potassium.	Sulfate de potassium.	Iodure de potassium.	Acétone.	Phénol.	*m*-Crésol.
Effet observé........	—	—	+	o	—	—

4.2. *Solutions acétoniques : polyoxyéthylène-acétone*-T :

T.....	Eau.	Chloroforme.	*m*-Crésol.
Effet observé..............	+	o	+

4.3. *Solutions éthanoliques : polyoxyéthylène-éthanol*-T :

T.....	Eau.	*m*-Crésol.	Acide trichloracétique.	Acétone.
Effet observé..........	—	—	+	—

4.4. *Solutions méthanoliques : polyoxyéthylène-méthanol*-T :

T......	Eau.	*m*-Crésol.	Acétone.
Effet observé..............	—	o	—

4.5. *Solutions pyridiniques : polyoxyéthylène-pyridine*-T :

T.....	Chloroforme.	Acide trichloracétique.
Effet observé...............	o	+

Enfin, en utilisant comme solvant les acides formique ou acétique et comme tiers corps l'acide trichloracétique, on observe des effets de sous-concentration.

5. INTERPRÉTATION ET CONCLUSION. — La spectrophotométrie différentielle est une méthode sensible qui permet de reconnaître qualitativement le sens des phénomènes de ségrégation moléculaire qui résultent du déséquilibre des forces d'interaction entre les particules en présence dans un mélange ternaire.

Dans le cas que nous avons étudié, on constatera que les effets observés avec les systèmes polymère-eau-sel minéral sont en accord avec le mécanisme que nous avions antérieurement proposé (1) pour interpréter le relargage (sulfates, carbonates) et le « salting in » (iodures).

La sous-concentration observée avec les solutions ternaires polyoxyéthylène-eau-phénol peut surprendre en premier examen, ce polymère étant une polybase de Lewis et son affinité pour les réactifs acides étant connue. Ce comportement tient au fait que, dans les solutions diluées en phénol (ce qui est le cas des expériences décrites), ce réactif est principalement sous une forme ionisée peu active vis-à-vis du polymère. Cette observation confirme l'opinion que nous avions déjà avancée (3) suivant laquelle l'affinité des polybases de Lewis vis-à-vis des phénols est principalement due à l'établissement d'une liaison hydrogène entre les sites électronégatifs du polymère et les molécules de phénol à l'état non ionisé et non autoassocié.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) J. NÉEL, *Ann. Chim.*, 2, 1957, p. 870.
(2) L. MONNERIE et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1528.
(3) B. SÉBILLE et J. NÉEL, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 475.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e,
et *Laboratoire de Chimie organique industrielle,*
Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Existence et domaine de stabilité de l'ammoniacate* $Ba(NO_3)_2 9NH_3$. Note (*) de M. **Rodolphe de Hartoulari**, présentée par M. Georges Champetier.

Par analyse thermogravimètrique et radiocristallographique de la fixation de l'ammoniac sur le nitrate de baryum, on a pu établir l'existence d'un ammoniacate en $9NH_3$, et préciser son domaine de stabilité.

La fixation de l'ammoniac par le nitrate de baryum, a fait l'objet de peu de travaux. Portnov et Jouravlev [1] ont établi l'existence de composés d'addition en 4 et 8 NH_3, à partir de la solution de ce sel dans l'ammoniac liquide. La composition du premier de ces deux corps n'est d'ailleurs, d'après ces auteurs, que très probable. Nous nous sommes proposé d'étudier l'addition de l'ammoniac gazeux sur le nitrate de baryum solide. Nous avons utilisé, dans cette étude, la balance à hélice de quartz à enregistrement graphique de P. Barret [2]. Les échantillons solides pulvérulents de masse 20 mg sont disposés sur un mince lit de laine de verre, étalé sur le plateau de la balance. La température du gaz, au sein du tube laboratoire, diffère de moins de 0,2°C de celle du bain thermostatique extérieur. La température de celui-ci est constante à $\pm$ 0,05°C près.

Une première étude a été faite, sous pression constante d'une atmosphère d'ammoniac : l'échantillon a été soumis à des variations linéaires de température interrompues par des paliers, afin de permettre aux réactions de se poursuivre jusqu'à ce qu'on n'observe plus de variations importantes de masse. On trouvera représentés sur la figure 1, les différents stades de cette étude; le temps a été porté en abscisse, en ordonnées les températures (θ) et les quantités d'ammoniac fixées en moles par mole de sel (n).

On constate qu'aux températures supérieures à — 11°C, il n'y a pas de fixation d'ammoniac. Au-dessous de — 11°C il se fixe une quantité importante de gaz et un séjour à — 12,5°C permet la combinaison de 8,4 moles d'ammoniac par mole de sel initial, combinaison dont l'importance révèle l'existence d'un ammoniacate. La température diminuant jusqu'à — 22°C, il se produit tout d'abord une accélération de la réaction portant le nombre de molécules fixées à 9,1, puis les vitesses deviennent par la suite négligeables. Au-delà de — 22°C on observe la fixation très rapide de petites fractions de moles d'ammoniac, suivie après augmentations de températures de départs du gaz également limités et immédiats.

Une deuxième expérience effectuée dans des conditions différentes a permis de mieux observer (*fig.* 2) le phénomène. On voit que les quantités fixées dépassant 9 moles d'ammoniac par mole de sel, bien que supérieures aux précédentes, sont aux imprécisions de mesure près fonctions continues de la température. La réversibilité de la fixation, en fonction de ce dernier paramètre est évidente. Dans la partie droite de la figure qui correspond

à une augmentation linéaire de la température, on constate en (*c*) un changement net dans la courbe représentative de (*n*) en fonction du temps. La partie (*a*) de la courbe correspond à l'élimination des quantités d'ammoniac excédant $n = 9$, qui atteignent 1,75 mole par mole de $Ba(NO_3)_2$. En (*c*) elles sont en grande partie éliminées ($n = 9{,}25$), et à partir de ce point (température : —11°C) intervient la décomposition de l'ammoniacate.

On peut donc déduire de ces expériences que le nitrate de baryum forme avec l'ammoniac à basse température un ammoniacate en $9NH_3$. Sur cet ammoniacate peuvent se fixer des quantités d'ammoniac qui varient d'une façon continue en fonction de la température. Dans ces conditions, le système ne peut plus être monovariant, il est au moins divariant.

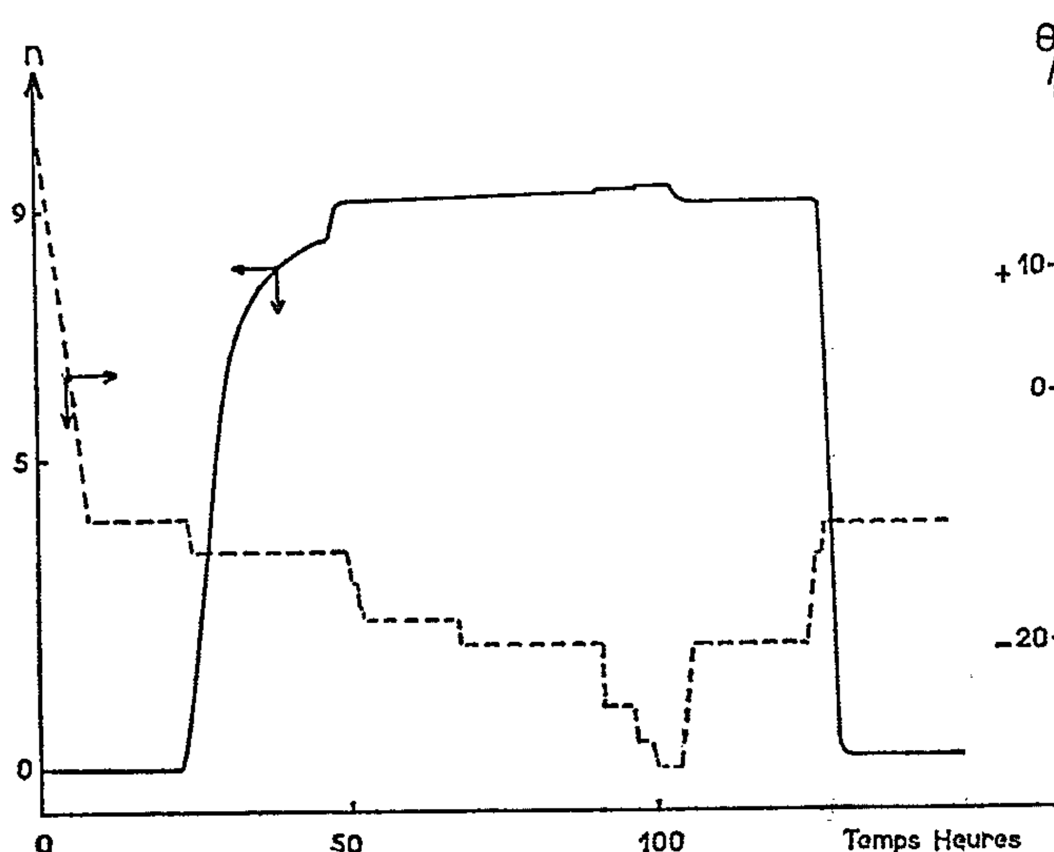


Fig. 1.

Au-delà de $n = 9$, la fixation de l'ammoniac rappelle celle de la vapeur d'eau dans une zéolithe ou une adsorbtion sur la surface des grains. La seconde hypothèse paraît plus vraisemblable, du fait que la pression dans l'expérience est peu éloignée de la pression de vapeur saturante.

Nous nous sommes assurés en déterminant les valeurs des pressions de dissociation qu'il n'existait pas de phases intermédiaires stables, entre les compositions $n = 0$ et $n = 9$ de l'échantillon solide. Celles-ci ont été mesurées, en utilisant une méthode analogue à celle qui a été mise au point par Barret et Cointot ([3]). Initialement, l'ammoniacate n'est que partiellement formé, et la pression est légèrement supérieure à la pression d'équilibre, à la température constante d'expérience. Au moyen d'une fuite convenablement réglée, on provoque un abaissement continu et connu de pression, ce qui a pour effet de ralentir la réaction de formation de l'ammoniacate jusqu'à son arrêt, puis la pression continuant à diminuer l'ammoniacate commence à se dissocier. Tout se passe de façon inverse, si la pression de départ est inférieure à la pression d'équilibre et qu'on établisse

une augmentation continue de pression. L'enregistrement des masses en fonction du temps, permet à tout moment de connaître le sens de l'évolution du système et, en particulier, l'instant où celui-ci s'inverse. On détermine donc expérimentalement un petit intervalle de pressions pour lesquelles le système n'évolue pas; la pression d'équilibre est comprise dans cet intervalle. La comparaison de plusieurs mesures successives permet de restreindre l'indétermination sur la pression d'équilibre à moins de 2 mm de mercure.

Il résulte de cette étude que, quelle que soit la proportion d'ammoniacate formé aux dépens du sel initial, les pressions de dissociation sont

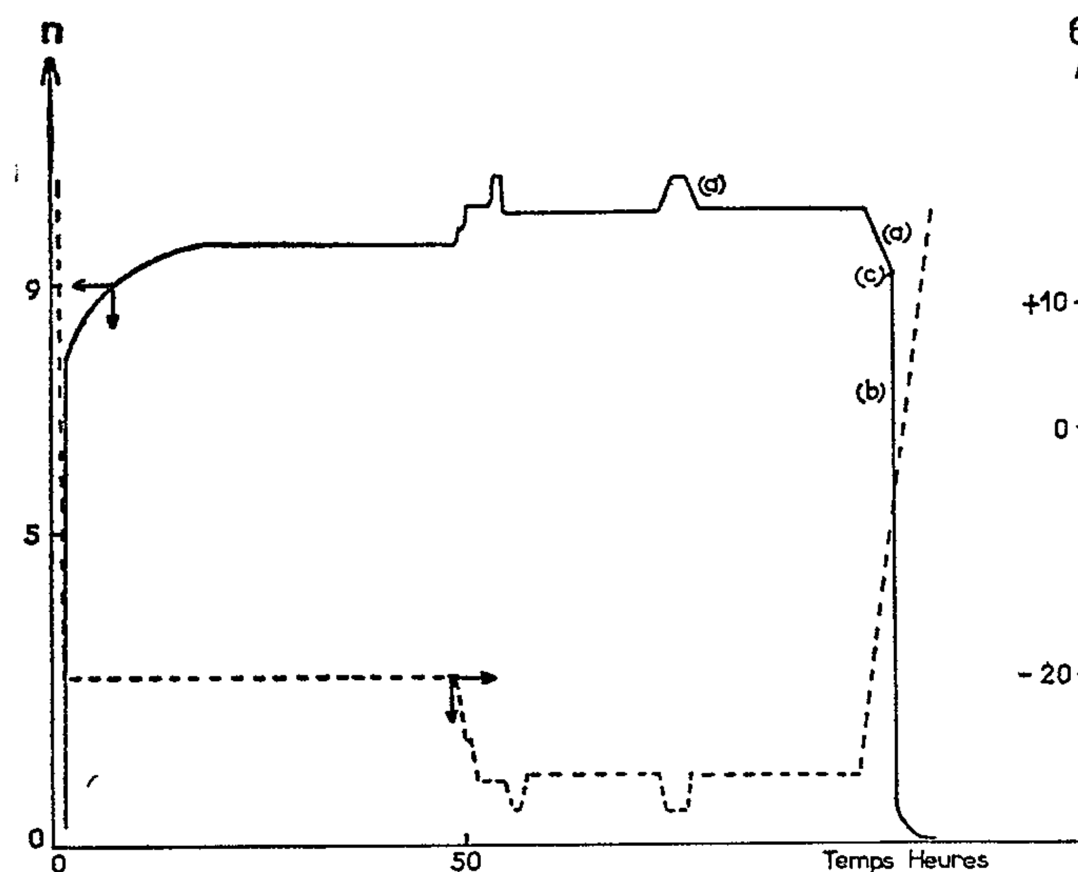


Fig. 2.

identiques. Les points expérimentaux se placent d'une façon très satisfaisante sur une droite lorsqu'on trace le diagramme

$$\log_{10} (P/760_{\text{mm Hg}}) = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite, permettent d'obtenir les valeurs suivantes pour l'enthalpie et l'entropie standard de réaction

$$\Delta H = 7,8 \text{ kcal/mole}, \qquad \Delta S = 29,5 \text{ cal/mole. degré}.$$

Le diagramme de poudre de l'ammoniacate a été obtenu en maintenant à — 25°C l'échantillon de nitrate de baryum sous atmosphère d'ammoniac pendant l'enregistrement du spectre de rayons X au diffractographe. On observe que les spectres du nitrate de baryum pur et de l'ammoniacate sont différents et l'on ne constate pas de retard important à la cristallisation de l'ammoniacate.

Les équidistances réticulaires (en angströms), caractéristiques de l'ammoniacate, qui ont pu être déterminées, sont les suivantes : (diffractomètre

Berthold; rayonnement Cu, K_α); on indique également les intensités des raies correspondantes : 6,94 F; 5,69 f; 4,39 m; 4,01 F; 3,49 m; 2,84 FF; 2,63 FF; 2,55 f; 2,21 F; 1,94 m; 1,81 ff; 1,75 f; 1,60 f.

En conclusion, nous avons établi que le nitrate de baryum donne, par réaction d'addition directe du gaz sur le solide, un seul composé déterminé, dont la teneur en ammoniac est différente de celles des composés obtenus à partir de la solution du nitrate de baryum dans l'ammoniac liquide.

L'échantillon solide, outre cet ammoniac stœchiométrique, peut encore fixer, dans le domaine de température et de pression où l'ammoniacate est stable, des quantités supplémentaires de gaz. Mais le système n'est plus monovariant comme c'est souvent le cas dans les systèmes sels métalliques-ammoniac, étudiés à basse température. Un comportement semblable est souvent observé dans le cas des systèmes sels métalliques-eau vapeur.

Le diagramme de rayons X de la phase solide finale est différent de celui du produit de départ. Cela confirme l'apparition d'une nouvelle phase cristalline correspondant à l'ammoniacate.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) M. A. Portnov et A. M. Jouravlev, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 223, 1955, p. 45.
(2) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.
(3) P. Barret et A. Cointot (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences 6, Bd. Gabriel, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Traitement alcalin de goethite substituée.* Note (*) de MM. **Jean-Camille Petit**, **Laszlo Bäcker** et **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

La goethite (αFeOOH) se déshydrate en sesquioxyde de fer rhomboédrique ($Fe_2O_3\alpha$) dans une solution de soude à 50 %, à l'ébullition. Lorsque des ions Fe de la goethite sont substitués par des ions tels que Cr et Al donnant des composés sodiques solubles, ceux-ci sont éliminés lors de la transformation.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)] nous avons décrit l'influence du traitement alcalin sur les minerais contenant des composés divers, et avons présenté un schéma pour interpréter la formation de magnétite substituée à partir de produits contenant des ions ferreux (sidérose par exemple) et de la goethite.

Dans la présente Note, nous décrirons les modifications observées dans le cas où le minerai ne contient pas de composés ferreux et où il est constitué quasi exclusivement de goethite plus ou moins substituée par des ions d'aluminium et de chrome. Les propriétés de cette goethite sont différentes de celles de la goethite pure : les paramètres varient notablement (cliché n° 1 de la figure 1) :

$$a = 4{,}50, \quad b = 9{,}95, \quad c = 2{,}97 \text{ Å}$$

contre

$$a = 4{,}60, \quad b = 9{,}96, \quad c = 3{,}02 \quad \text{(pour la goethite).}$$

L'analyse chimique révèle des teneurs allant jusqu'à 1,0 % de chrome et 1-2 % d'aluminium.

Le traitement par une solution alcaline de 600 g Na_2O/l à la température d'ébullition de celle-ci (138°C) provoque plusieurs modifications (tableau I) en fonction de la durée du traitement. Les conclusions de ces résultats se résument ainsi :

1. La goethite orthorhombique se déshydrate progressivement et donne lieu à la formation du sesquioxyde de fer rhomboédrique (clichés nos 2, 3 et 4 de la figure 1).

2. Cette transformation de structure est accompagnée par une mise en solution progressive de l'alumine et du chrome.

Tableau I.

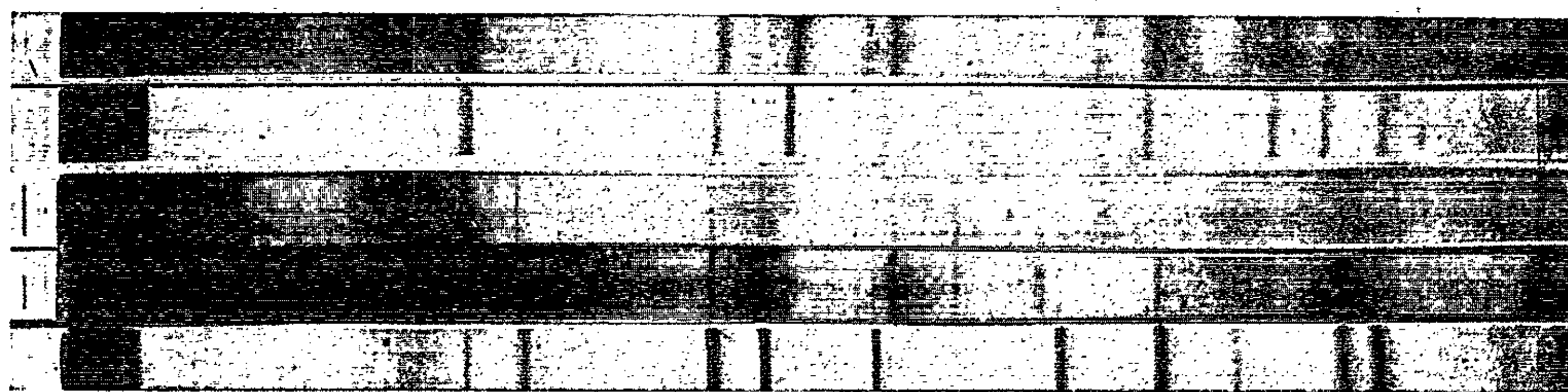
Durée du traitement (mn).	Structure.	Analyse chimique. Fe.	Cr.	Al_2O_3.	SiO_2.	Na_2O.	P. au feu.	Vitesse de décantation (cm/h).
0...	FeOOHα	57,5	0,46	3,55	2,00	0,15	12,64	0
15...	FeOOHα + $Fe_2O_3\alpha$ (traces)	57,9	0,32	3,12	1,98	4,82	9,80	10
30...	FeOOHα + $Fe_2O_3\alpha$	59,2	0,17	2,74	1,95	3,76	7,65	22
45...	FeOOHα (traces) + $Fe_2O_3\alpha$	60,3	0,12	2,32	1,99	2,82	6,35	44
60...	$Fe_2O_3\alpha$	63,1	0,06	2,10	1,98	0,96	4,82	86

3. La teneur en soude des produits intermédiaires est assez élevée pour descendre progressivement ensuite dans le sesquioxyde de fer.

4. La vitesse de décantation de l'oxyde non hydraté ($Fe_2O_3\alpha$) est beaucoup plus élevée que celle de la goethite ou des composés intermédiaires.

A la lumière de ces constatations, nous proposons le mécanisme suivant :

Sous l'action de la solution de soude concentrée et chaude, la goethite se déshydrate en sesquioxyde de fer rhomboédrique. Au cours de cette transformation, les éléments en substitution sont libérés et ils ne participent pas à la constitution de l'oxyde nouveau, fort probablement à cause de leur solubilité dans la soude sous forme d'aluminate de sodium et de chromate de sodium. Les teneurs relativement élevées en Na_2O aux stades intermédiaires indiquent éventuellement la formation d'un produit de transition, riche en soude, dont l'existence n'a pas été observée au cours des essais. Toutefois, il ne peut s'agit de ferrite de sodium α ou β qui s'hydrolysent respectivement en hydrate de Van Bemmelen, ferromagnétique ou en goethite ([3]) et qui ne peuvent pas conduire au sesquioxyde de fer bien cristallisé dont la structure correspond à celle qui est obtenue par déshydratation de la goethite à 290°C (cliché n° 5 de la figure 5).



Spectrogrammes X.

1, goethite fortement substituée au chrome et à l'aluminium; 2, goethite faiblement substituée; 3, id. traité dans NaOH 50 %, 30 mn; 4, id. 45 mn; 5, goethite faiblement substituée déshydratée à l'air à 290°C : $Fe_2O_3\alpha$ (rayonnement $K\alpha$ du cobalt).

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) E. Herzog et L. Bäcker, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2176.

([2]) J.-C. Petit, L. Bäcker et E. Herzog, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 688.

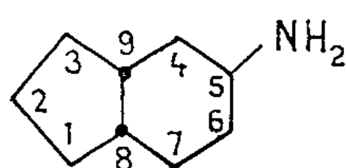
([3]) J. Théry et R. Collongues, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2003; J. Théry, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey.*)

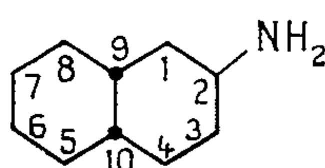
CHIMIE ORGANIQUE. — *Désamination nitreuse des amino-9 cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécanes.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Henri Orzalesi** et **Jean-Pierre Chapat**, présentée par M. Marcel Delépine.

La stéréochimie des cis-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9 et des amino-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécanes a été établie par relation avec les acides cis-bicyclo-[5.4.0] undécane carboxyliques. La désamination nitreuse de chacune des deux amines épimères conduit, *avec inversion*, à un mélange des deux alcools.

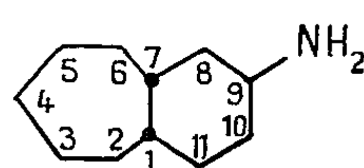
L'objet de ce travail est de comparer la désamination nitreuse des amino-9 cis-bicyclo-[5.4.0] undécanes (III) épimères, à celle des amino-5 cis-perhydrindanes (I) et des amino-2 cis-décalines (II), afin de préciser l'influence de la chaîne non fonctionnelle sur l'orientation des réactions.



I



II



III

Cette étude nécessite donc préalablement la connaissance de la configuration des amines et alcools cis-bicyclo-[5.4.0] undécaniques. Dans une Note précédente ([1]), nous avions fait connaître les deux amines épimères et les deux alcools correspondants, et il nous avait été possible de relier stériquement l'une de ces amines et l'un de ces alcools, en les faisant dériver tous deux du même acide cis-bicyclo-[5.4.0] undécane carboxylique-9. Nous examinerons, à présent, la stéréochimie des dérivés fonctionnels qui n'avait pas été précisée, puis nous exposerons les résultats observés lors de la désamination des amines épimères.

1. Stéréochimie des acides, alcools et amines. — 1° *Acides cis-bicyclo-*[5.4.0] *undécane carboxyliques-*9. — *a. Isomère* trans (V). — Cet acide F 82°, amide F 184°, est l'isomère signalé dans notre travail antérieur ([1]).

b. Isomère cis (VIII). — L'hydrogénation de l'acide benzo-1.2 cycloheptène-1 carboxylique-4′ (VII), en présence d'oxyde de ruthénium, permet d'isoler l'acide cis-bicyclo-[5.4.0] undécane carboxylique-9 *cis*, (VIII), qui se présente sous forme huileuse, non cristallisable.

Après action, sur cet acide, du chlorure de thionyle à 40°, suivie de celle de l'ammoniaque à froid, on obtient uniquement l'amide *trans* F 184°.

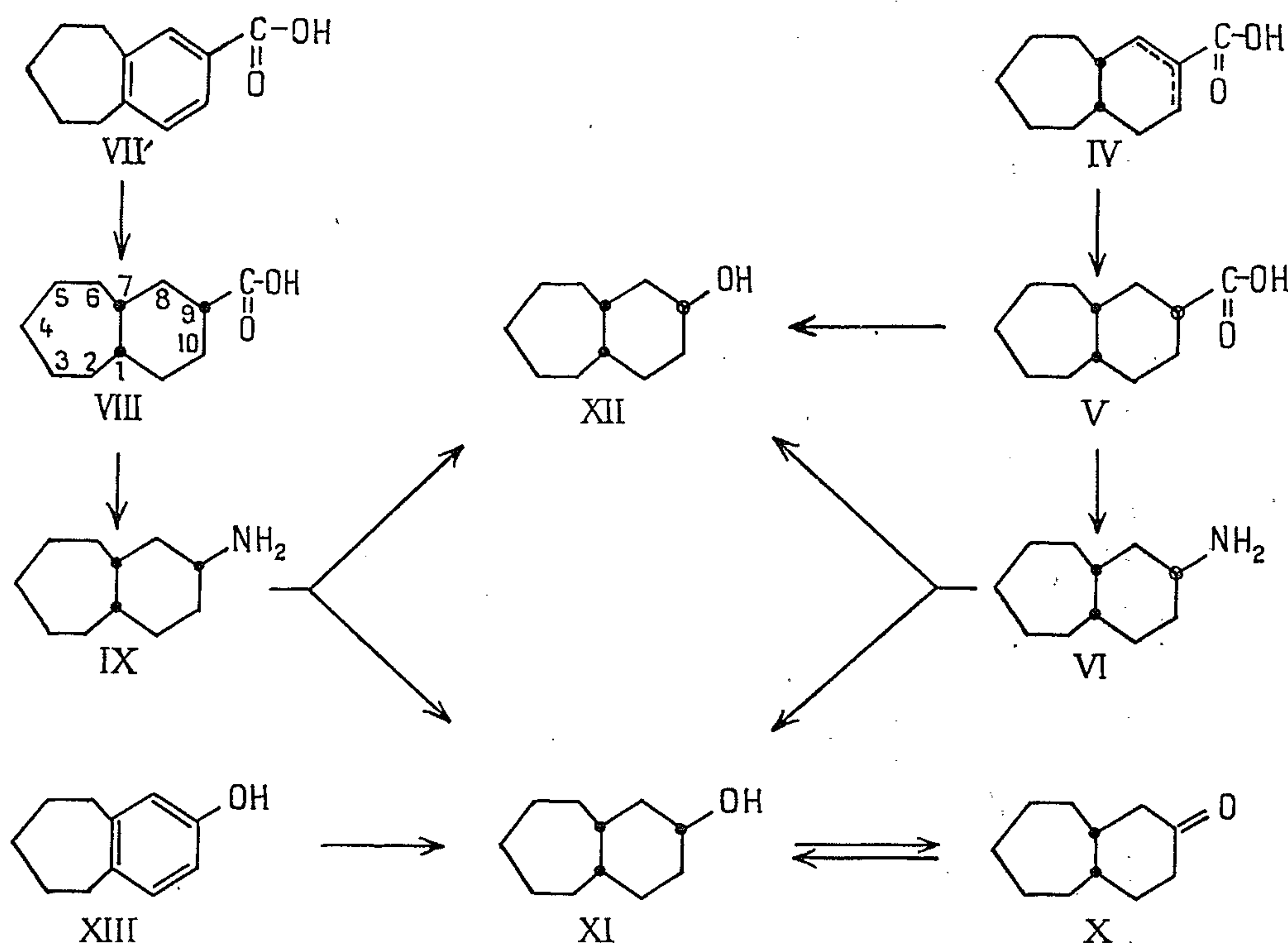
L'ester méthylique de l'acide *cis* (VIII), soumis à une hydrolyse en milieu alcalin faible, régénère l'acide de départ; par contre, cet ester, chauffé préalablement en présence de méthoxyde de sodium, conduit, après hydrolye, à l'acide *trans* (V).

L'ensemble de ces résultats est analogue à ceux qu'on observe en série cis-perhydrindanique-5 et cis-décalinique-2, dans lesquelles, d'une part

les acides de configuration *cis-cis* ont été isolés après hydrogénation des acides aromatiques correspondants, et dans lesquelles d'autre part, on observe la moindre stabilité thermodynamique des dérivés de configuration *cis*.

2° *Cis-bicyclo*-[5.4.0] *undécanols*-9. — *a. Isomère* trans (XII). — Cet alcool, liquide (phényluréthanne F 146°) a été précédemment décrit (1).

b. Isomère cis (XI). — Cet alcool F 63° (phényluréthanne F 110°) (1) qui résulte de la réduction par $AlLiH_4$ de la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (X), apparaît en quantité prédominante (90 %) dans l'hydrogénation à 160° sous 130 kg de l'hydroxy-4' benzo-1.2 cycloheptène-1 (XIII) en présence d'oxyde de ruthénium.



Reprenant cette même opération avec les phénols homologues : indanol-5 et tétralol-2, nous avons également constaté la formation préférentielle des alcools de configuration *cis* : cis-perhydrindanol-5 *cis* (75 %) et cis-décalol-2 *cis* (85 %), montrant une étroite analogie entre les trois séries bicycliques.

3° *Amino*-9 *cis-bicyclo*-[5.4.0] *undécanes*. — *a. Isomère* trans (VI). — La dégradation de Schmidt effectuée sur l'acide *trans* (V) conduit à l'amine *trans* (VI) (benzamide F 152°).

b. Isomère cis (IX). — Cette même réaction appliquée à l'acide *cis* (VIII) produit l'amine *cis* (IX) (benzamide F 169°) déjà obtenue par nous-même par hydrogénation catalytique de l'oxime de la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (1).

2. DÉSAMINATION NITREUSE DES AMINO-9 CIS-BICYCLO-[5.4.0] UNDÉCANES. — Les deux amines épimères (VI et IX) ont été soumises à la désamination nitreuse en milieu acétique.

L'amine *cis* (IX) donne, avec un rendement total de 80 %, à côté de 25 % de carbure éthylénique, une fraction alcool renfermant 70 % d'alcool *cis* (XI) et 30 % d'alcool *trans* (XII).

L'amine *trans* (VI) conduit, avec un rendement analogue, à 10 % de carbure éthylénique et à un mélange d'alcools *cis* et *trans* dans les proportions respectives de 55 et 45 %.

On constate donc que chacune des amines conduit aux *deux* alcools épimères, alors que, dans les mêmes conditions expérimentales, seules les amines *trans* des séries cis-perhydrindanique-5 et cis-décalinique-2 donnent lieu à une telle inversion [(2), (3)].

Or, celle-ci étant caractéristique de la conformation axiale du groupement amine, on peut penser que, contrairement aux amines des séries homologues, les deux amines cis-bicyclo-[5.4.0] undécaniques-9 se présentent, partiellement tout au moins, sous une conformation axiale, en raison de la moindre contrainte qu'impose le cycle heptanique au noyau fonctionnel.

On notera toutefois que la rétention de configuration, sans être totale en série cis-bicyclo-[5.4.0] undécanique-9, est nettement favorisée dans le cas de l'amine *cis*, de caractère équatorial privilégié, tandis que l'amine *trans*, de caractère axial plus marqué, entraîne une inversion de configuration plus importante.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) R. GRANGER, H. ORZALESI et J.-P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 597,

(2) W. HÜCKEL, *Ann.*, 533, 1938, p. 1.

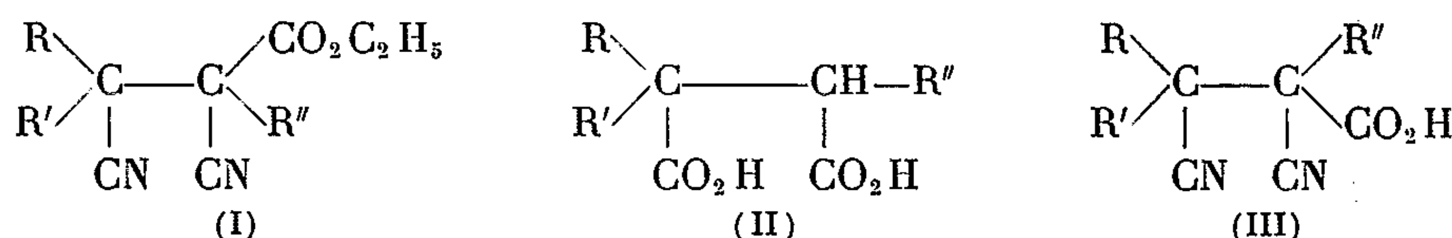
(3) W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT et C. MANNERSKANTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4420.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie de Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'étude de la conformation de quelques diacides succiniques α, α, α'-trisubstitués à deux carbones asymétriques.* Note (*) de MM. **Georges Morel** et **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse totale des esters α, β-dicyanopropanoïques α, β, β-trisubstitués à deux carbones asymétriques conduit aux diacides succiniques trisubstitués correspondants. Lorsque l'hydrolyse peut être conduite à froid, un seul isomère est obtenu; lorsque l'hydrolyse doit être réalisée à chaud, les deux diastéréoisomères prennent naissance. Ils sont séparés par l'intermédiaire des anhydrides. La mesure des constantes d'ionisation des diacides a permis de leur attribuer une conformation particulière, puis d'en déduire celle des anhydrides.

La préparation de quelques esters dinitriles (I), possédant deux carbones asymétriques voisins, a été décrite dans une publication précédente ([1]). La présente Note concerne la préparation des diacides succiniques α, α, α'-trisubstitués (II) par hydrolyse totale des esters (I).



Deux méthodes ont été utilisées.

1° Une première méthode s'applique aux esters (I) purement aliphatiques. L'hydrolyse basique à froid dans un milieu eau, alcool et dioxanne, d'un mélange de diastéréoisomères des deux esters (I) correspondant aux groupements $R=R''=CH_3$, $R'=C_2H_5$ ([2]) et $R'=R''=C_2H_5$, $R=CH_3$ ([3]), conduit, dans chaque cas, à un seul des deux diastéréoisomères (II) possibles (F 187° lorsque $R''=CH_3$ et F 191° lorsque $R''=C_2H_5$, Rdt 65 % après 8 jours d'hydrolyse).

Par contre, si l'hydrolyse alcaline est conduite à chaud, on obtient toujours un mélange des deux acides diastéréoisomères.

2° La méthode précédente ne s'applique plus lorsque l'ester (I) possède au moins un substituant aromatique, car l'hydrolyse se limite alors à la formation de l'acide dinitrile (III) ([1]). Cependant, la préparation du diacide (II) correspondant peut s'effectuer en traitant l'ester (I) par un mélange d'acide bromhydrique concentré et d'acide acétique, à l'ébullition, pendant plusieurs heures. Dans ces conditions et même en partant d'un ester diastéréoisomère (I) pur, on obtient toujours un mélange des deux acides diastéréoisomères (II) qui ne peuvent être séparés par cristallisations successives.

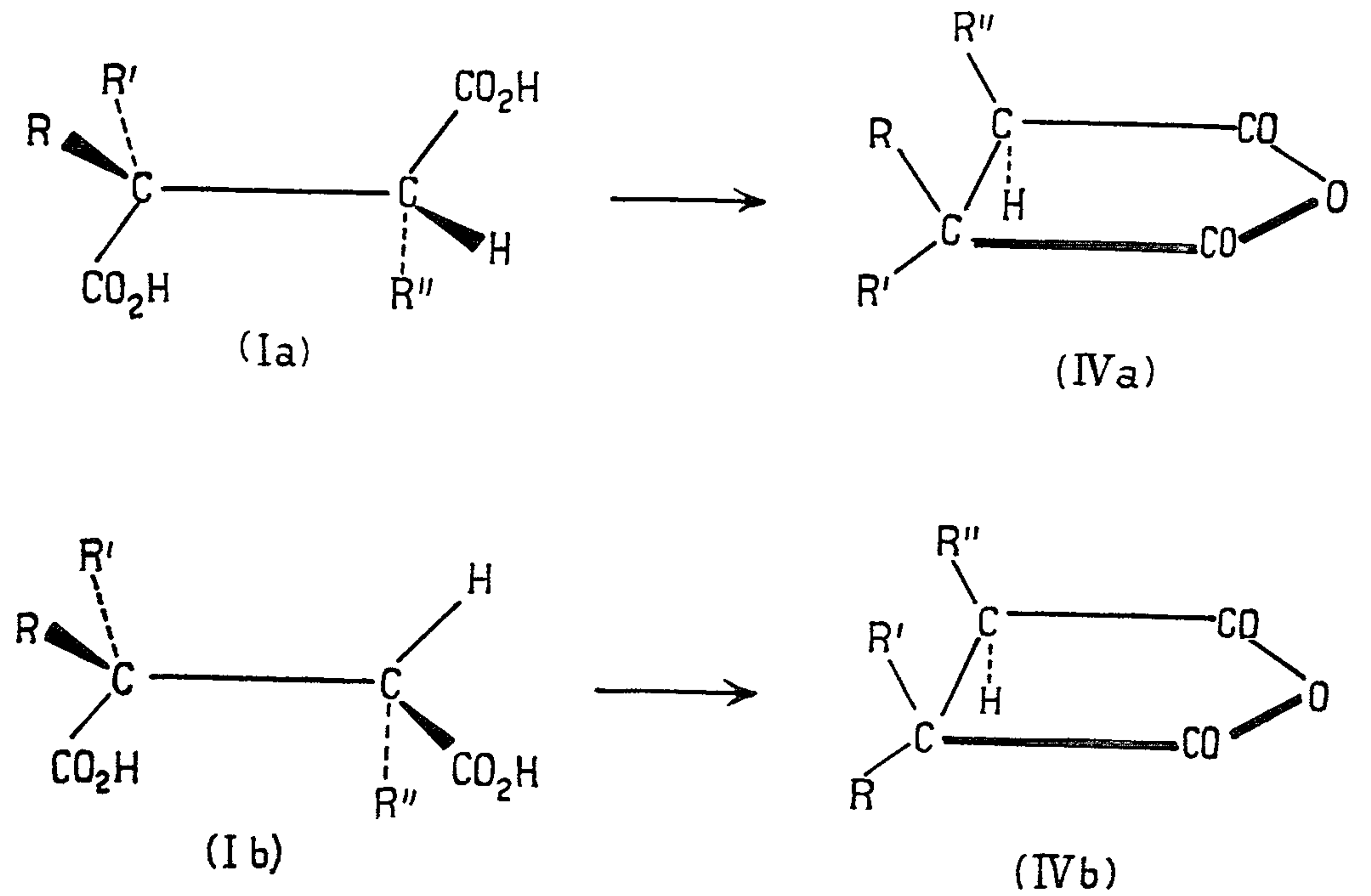
Afin de séparer ces diastéréoisomères, nous avons transformé le mélange de diacides en mélange d'anhydrides, par action de $SOCl_2$ ou CH_3COCl. Ces anhydrides peuvent être séparés par cristallisations fractionnées dans le tétrachlorure de carbone. L'hydrolyse de chaque anhydride par l'eau, à chaud, donne le diacide pur correspondant (tableau I).

TABLEAU I.

R	C_6H_5.		$C_6H_5-CH_2$.		C_6H_5.	C_2H_5.		C_2H_5.	C_2H_5.	
R′	CH_3.		CH_3.		C_2H_5.	CH_3.		CH_3.	CH_3.	
R″	$C_6H_5-CH_2$.		$C_6H_5-CH_2$.		$C_6H_5-CH_2$.	$C_6H_5-CH_2$.		CH_3.	C_2H_5.	
Anhydrides	$C_{18}H_{16}O_3$.		$C_{19}H_{18}O_3$.		$C_{19}H_{18}O_3$.	$C_{14}H_{16}O_3$.		$C_8H_{12}O_3$.	$C_9H_{14}O_3$.	
F (°C)	113	85	180	80	99	70	É₃ 150	–	–	
Diacides	$C_{18}H_{18}O_4$.		$C_{19}H_{20}O_4$.		$C_{19}H_{20}O_4$.	$C_{14}H_{18}O_4$.		$C_{14}H_{14}O_4$.	$C_9H_{16}O_4$.	
F (°C)	198	190	196	200	199	121	161 (3)	187	191	102 (3)
pK_1	2,89	3,865	3,61	2,96	2,80	3,245	–	3,89	–	–
pK_2	7,52	6,33	6,475	7,54	7,24	7,48	–	6,00	–	–
$\frac{K_1}{K_2}$	42 700	290	730	38 200	25 800	13 600	120 (3)	130	130	6 800 (3)
$\nu_{C=O}$ (cm⁻¹)	1709 F	1705 é	1703 F	1703 F	1706 m	1709 F	1689 F	1703 F	1699 F	1703 F
	1693 m	1693 F	–	–	1689 F	1701 é	1695	–	–	–

Les constantes d'ionisation K_1 et K_2 des diacides ont été déterminées par potentiométrie, en milieu aqueux à 4 % d'éthanol, et à 20°C à l'aide d'une électrode de mesure en verre et d'une électrode de référence au calomel. Les spectres infrarouges des diacides (nujol) ont été enregistrés, et les résultats concernant la bande de vibration de valence du groupement carbonyle sont donnés dans le tableau I, avec les conventions suivantes : F, bande forte; m, moyenne; é, épaulement.

L'examen du tableau I montre que, à chaque couple de diastéréoisomères, correspond un acide pour lequel la valeur du rapport K_1/K_2 est beaucoup plus élevée que celle correspondant à l'autre acide. Il est vraisemblable que la conformation de l'acide possédant la valeur K_1/K_2



élevée est représentée par le schéma (I *b*), où l'interaction des groupements carboxyles proches dans l'espace, est assez importante pour autoriser une valeur de K_1 très supérieure à celle de K_2 ([6]). Dans l'autre diastéréoisomère de conformation (I *a*), les groupements carboxyles sont assez éloignés pour que les interactions soient faibles, et K_1/K_2 prend des valeurs plus petites que dans le cas précédent.

A l'acide de conformation (I *a*) correspond l'anhydride (IV *a*) et à l'acide de conformation (I *b*) correspond l'anhydride (IV *b*).

L'examen des spectres infrarouges ne révèle pas, en solution dans le dioxanne ou à l'état solide, de différences systématiques entre les diastéréoisomères (I *a*) et (I *b*) dans la région 1700 cm^{-1}, et l'on ne retrouve pas ici les observations effectuées par Schotte sur des acides succiniques α, α'-disubstitués, où la bande de vibration de valence du carbonyle était dédoublée dans l'acide racémique uniquement [([7]), ([8])].

Il apparaît ainsi une différence importante entre ces acides α, α, α'-trisubstitués et les acides α, α'-disubstitués déjà étudiés ($R' = H$) [([4]), ([5])]. Dans le dernier cas, l'acide de conformation (I *b*) se transforme aisément en acide (I *a*). Par contre, l'anhydride (IV *a*, $R' = H$), peu stable, est très difficile à obtenir.

Une trisubstitution entraîne donc de plus faible différences de stabilité entre les anhydrides et acides diastéréoisomères qu'une disubstitution. Cette particularité contribue à rendre plus délicate la préparation des isomères purs trisubstitués.

(*) Séance du 4 mai 1964.

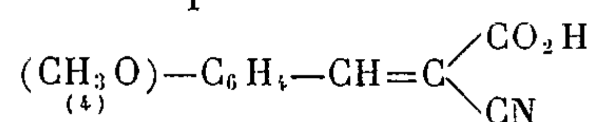
([1]) A. FOUCAUD et G. MOREL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1871.
([2]) C. A. MILLER et LOREN M. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1953, p. 373.
([3]) A. ROBERT, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1962.
([4]) J. H. GOLDEN et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1732.
([5]) R. P. LINSTEAD et M. WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3722.
([6]) H. C. BROWN, D. H. MAC DANIEL et O. HAFLIGER, *in* E. A. BRAUDE et F. C. NACHOD, *Determination of organic structures by physical methods*, Academic Press, New York, 1955, p. 622.
([7]) L. SCHOTTE et A. ROSENBERG, *Arkiv. Kemi*, 8, 1955, p. 551.
([8]) L. SCHOTTE, *Arkiv. Kemi.*, 9, 1956, p. 397.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide anisylidènecyanacétique; condensation avec la cyclohexanone.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et M[lle] **Marie Haïtayan**, présentée par M. Marcel Delépine.

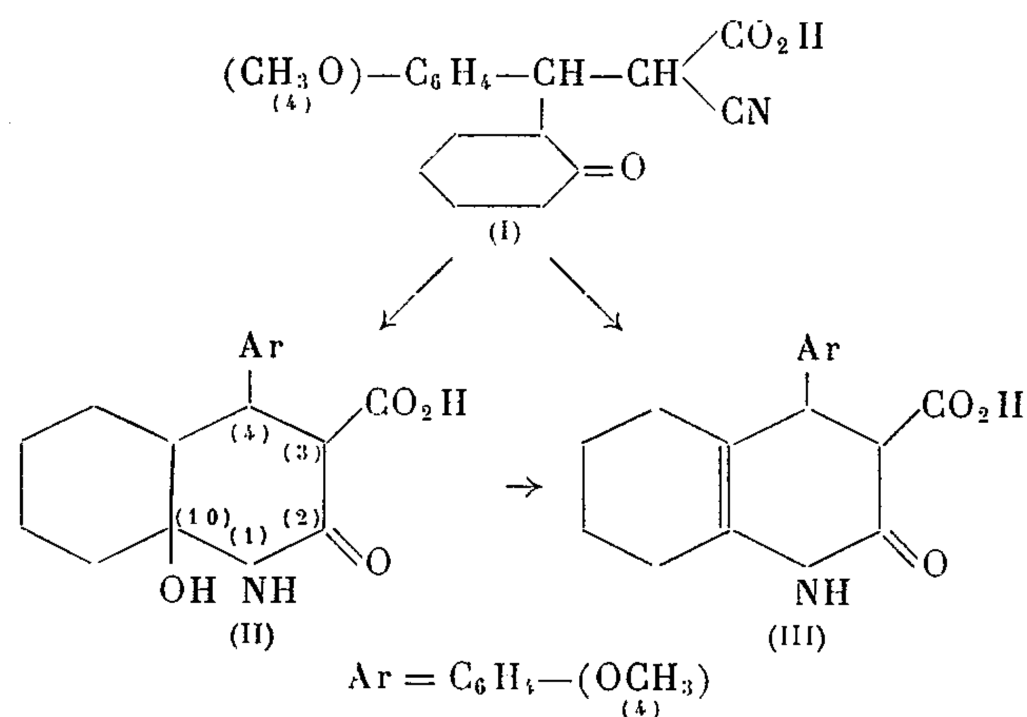
L'acide anisylidènecyanacétique se condense équimoléculairement en milieu alcalin avec la cyclohexanone pour donner deux composés azotés hétérocycliques hydrolysables en acides δ-cétoniques.

A la suite des recherches de l'un de nous et de M[lle] Meszaros [(1), (2)], sur le comportement de l'acide benzylidènecyanacétique vis-à-vis de la cyclohexanone nous nous sommes proposé d'examiner comparativement la réactivité de l'acide *p*-méthoxybenzylidènecyanacétique, c'est-à-dire de l'acide anisylidènecyanacétique



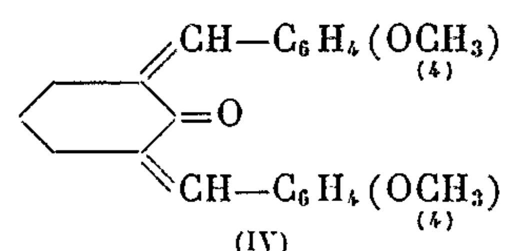
avec la même cétone.

1. Après un examen systématique nous avons établi que le *p*-méthoxybenzylidènecyanacétate de sodium se condense équimoléculairement avec la cyclohexanone en milieu aqueux alcalin (concentration en soude libre : 2 %) pour donner par addition nucléophile de la cétone sur la double liaison activée de l'acide éthylénique cyané, c'est-à-dire par une réaction de Michaël, un composé d'addition (I) : acide (*p*-méthoxyphényl)-3 (cyclohéxylone 2')-3 cyano-2 propanoïque non isolé, transformé dans les conditions opératoires en deux composés hétérocycles azotés : l'un (II) obtenu en majorité (*p*-méthoxyphényl)-4 hydroxy-10 céto-2 carboxy-3 décahydroquinoléine, l'autre (III) (*p*-méthoxyphényl)-4 céto-2 carboxy-3 octahydroquinoléine :



Un excès de cyclohexanone favorisant la réaction de condensation, nous avons utilisé en quantités proportionnelles 2 mol de cétone pour 1 mol d'acide anisylidènecyanacétique; après un repos de 48 h à la température

du laboratoire nous avons séparé par filtration une petite quantité d'un produit cristallin purifié dans l'éther F 160°, il s'agit de dianisylidène-cyclohexanone ([3]) (IV) provenant de la condensation d'une légère fraction d'aldéhyde anisique, due à la dégradation partielle de l'acide anisal-cyanacétique en milieu alcalin, avec la cyclohexanone.



Le filtrat est agité préalablement avec de l'éther afin d'éliminer la cyclohexanone en excès et des traces de composés neutres, puis acidifié par l'acide chlorhydrique dilué, il se forme un précipité résineux qui après séparation de la liqueur acide par décantation et lavage est trituré avec de l'éther, on obtient rapidement un corps bien cristallisé insoluble (II) qui est isolé par filtration.

Les eaux mères abandonnent peu à peu un composé cristallisé (III); Rdt en produit (II) : 37,5 %; en produit (III) : 6,6 %.

Nous avons été amenés à proposer les structures envisagées pour les deux corps à la suite des considérations suivantes.

Le composé (II) se décarboxyle lentement à partir de 115° en se liquéfiant peu à peu, le point de fusion instantané avec décomposition est 142°. L'analyse centésimale, le poids moléculaire déterminé acidimétriquement sur le corps desséché en présence d'anhydride phosphorique, sont en accord avec la structure (II).

Analyse : $C_{17}H_{21}O_5N$, calculé %, C 63,94; H 6,58; N 4,38; trouvé %, C 64,2; H 6,59; N 4,24; P. M. trouvé 319, calculé 319.

Il n'a pas été possible de caractériser la présence du groupement carbonyle par les réactifs habituels; le spectre infrarouge est en accord avec la structure (II), il ne présente pas la bande caractéristique du groupement cyané à 2230 cm^{-1}. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'ester méthylique obtenu par action du diazométhane confirme également la structure.

Comme dans le cas de la condensation de la cyclohexanone avec l'acide benzylidènecyanacétique [([1]), ([2])], on peut admettre la formation du composé (II) à partir de l'acide nitrile δ-cétonique (I) par transformation du groupement cyané en groupement amidé suivie d'une réaction de la fonction amidée sur le carbonyle cétonique conduisant ainsi à un composé lactamique hydroxylé.

Le corps cristallisant dans les eaux mères chlorhydriques (III) se décompose avec partielle liquéfaction à partir de 120°, il fond nettement avec décarboxylation à 142°; le poids moléculaire et l'analyse centésimale correspondent à une composition globale différant de 1 mol d'eau avec le corps précédent (II).

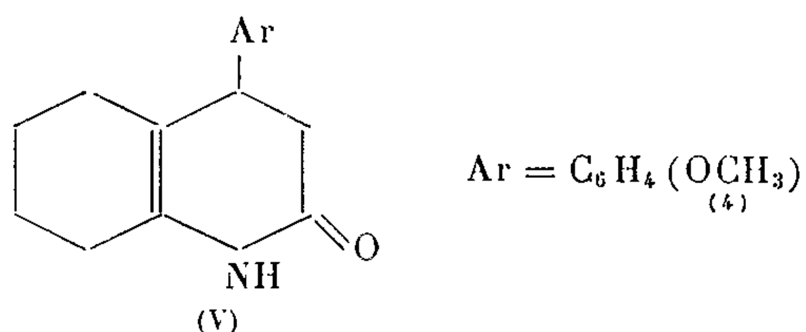
Analyse : $C_{17}H_{19}O_4N$, calculé %, C 67,77; H 6,31; N 4,65; trouvé %, C 67,85; H 6,45; N 4,47; P. M. (acidim.) 301, théorie 301.

En solution alcoolique cet acide donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique, réaction que ne donne pas l'acide (II); en phase bicarbonatée il réduit une solution de permanganate de potassium à 2 %, réaction compatible avec la présence d'une double liaison. Il ne donne aucun dérivé caractéristique du groupement carbonyle.

Le spectre infrarouge, le spectre de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure (III). Le spectre ultraviolet montre une absorption beaucoup plus accentuée que celle du composé (II), ce qui confirme la présence d'une double liaison.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré à froid nous avons constaté la transformation du composé (II) en (III).

2. Par chauffage à 130° pendant 4 h les deux corps (II) et (III) donnent naissance, par déshydratation et décarboxylation du premier, décarboxylation du second, au même composé (V) F 146° (*p*-méthoxy-phényl)-4 céto-2 octahydroquinoléine :

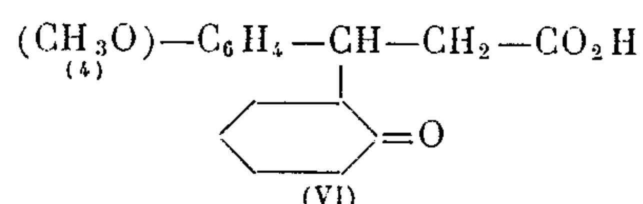


Analyse : $C_{16}H_{19}O_2N$, calculé %, C 74,79; H 7,39; N 5,45; trouvé %, C 74,27; H 7,44; N 5,50.

3. L'hydrolyse acéto-chlorhydrique à 100° pendant 4 h des acides (II), (III) et du composé (V) conduit à l'acide δ-cétonique (VI) (*p*-méthoxyphényl)-3 (cyclohéxyl-one 2')-3 propanoïque F 147°.

Analyse : $C_{16}H_{20}O_4$, calculé %, C 69,57; H 7,28; trouvé %, C 69,55; H 7,31; P. M. (acidim.) 276, théorie 276.

Semicarbazone F 219° Analyse : $C_{17}H_{23}O_4N_3$, calculé %, C 61,25; H 6,91; N 12,61; trouvé %, C 60,73; H 6,79; N 12,57; P. M. (acidim.) 331, théorie 333.



(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) P. Cordier et Mlle M. Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1125.

(2) Mlle M. Meszaros, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1962.

(3) Wallach, *Chem. Centralblatt*, 1, 1908, p. 639.

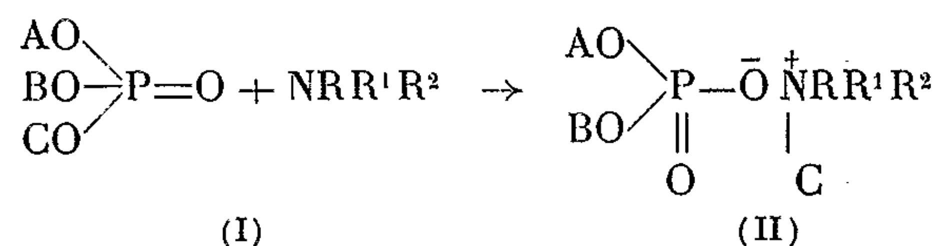
(*Laboratoire de Pharmacie chimique*
de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dérivés triméthyliques de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, Nguyen Thanh Thuong, Jean Favre-Bonvin** et **Philippe Rioult**, présentée par M. Marcel Delépine.

Réactivité comparée des groupements « méthyle » dans le phosphate de tri(méthyle).
Les auteurs étudient l'action du phosphate de tri(méthyle) porteur d'un ou de deux groupements « $^{14}CH_3$ » sur la triméthylamine. Les mesures de la radioactivité des composés résultant de cette réaction montrent :
— que la réactivité des groupements « méthyle » est la même quelque soit l'ordre dans lequel ils ont été introduits dans la molécule au cours d'une synthèse par étape;
— que le groupement « $^{14}CH_3$ » serait moins réactif que le groupement « CH_3 ».

Certains d'entre nous ont montré [(1), (2), (3)] que les triesters symétriques et asymétriques de l'acide orthophosphorique (I) réagissaient sur les amines tertiaires pour conduire à un sel d'ammonium quaternaire (II).

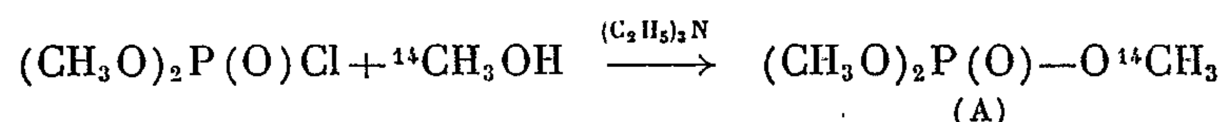
La réactivité du groupement « alcoyl » migrateur qu'on peut apprécier par la mesure de la vitesse de la réaction, varie très largement selon sa nature, celle des autres groupements « alcoyl » (A, B) et suivant le milieu.



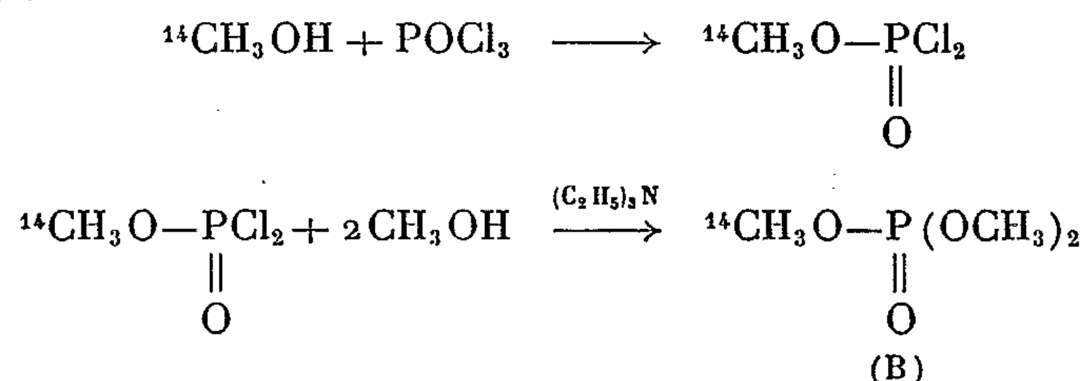
Nous nous sommes demandés si, dans un triester symétrique, tous les radicaux jouissaient de la même « réactivité » quel que soit l'ordre dans lequel ils ont été introduits dans la molécule au cours d'une synthèse par étape.

Afin de répondre à cette question, nous avons préparé trois phosphates de tri(méthyle) : A, B et C, présentant les particularités suivantes :

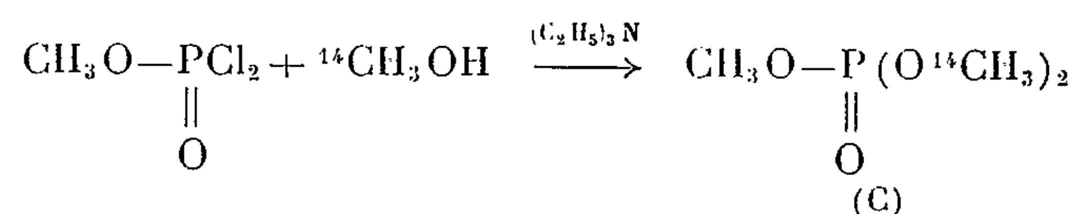
Phosphate A : Préparé à partir du chlorure de l'acide di(méthyle) phosphorique et de méthanol^{14}C d'une activité spécifique d'environ 0,25 μCi/mM :



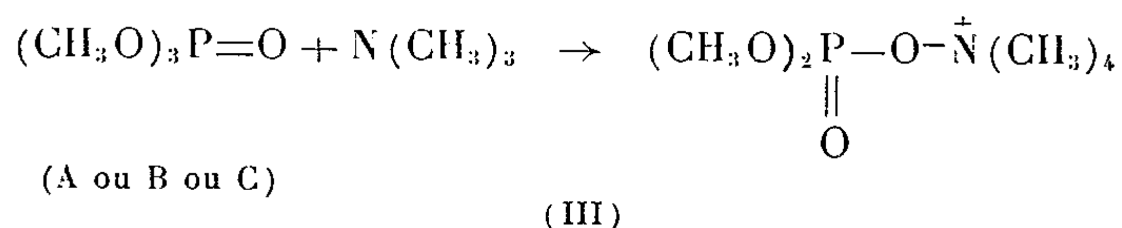
Phosphate B : Préparé à partir du dichlorure de l'acide méthylphosphorique marqué au carbone ^{14}C obtenu lui-même par action de l'oxychlorure de phosphore sur le méthanol marqué (activité spécifique d'environ 0,25 μCi/mM) :

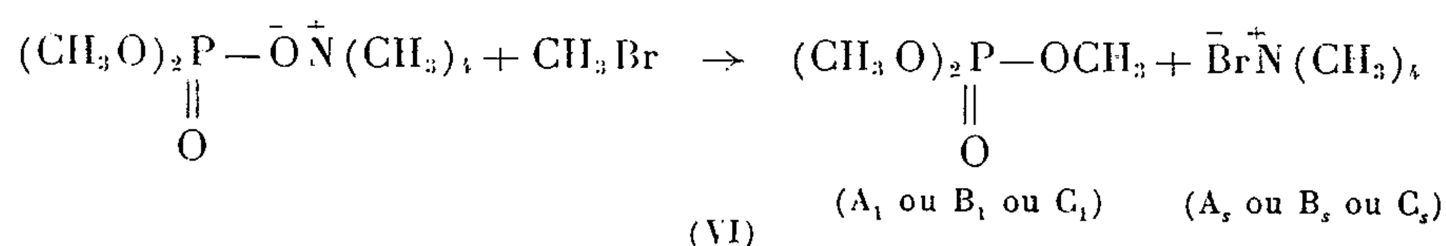


Phosphate C : Préparé à partir du dichlorure de l'acide méthylphosphorique sur le méthanol marqué (activité spécifique d'environ 0,25 μCi/mM) :



Ces trois phosphates de tri(méthyl) A, B, C ont été indépendamment engagés dans les réactions (III) et (IV) qui sont l'une et l'autre pratiquement quantitatives.





On a mesuré dans les trois cas la radioactivité :

a. du triester initial A ou B ou C;

b. du triester transformé A_1 ou B_1 ou C_1;

c. du bromure de tétraméthylammonium A_s ou B_s ou C_s.

Ces mesures ont été effectuées en phase liquide à l'aide d'un détecteur à scintillations TRI-CARB modèle 3214. Les scintillateurs utilisés sont respectivement le PPO (5 g/l) et le diméthyl POPOP (0,3 g/l) dissous dans le toluène.

La dissolution du triméthyl phosphate dans le liquide scintillateur ne présente pas de difficultés, mais celle du bromure de tétraméthylammonium a nécessité une solubilisation dans du méthanol absolu chaud suivie d'un refroidissement avant dilution par la solution toluénique.

Le « quenching » a été corrigé en prenant arbitrairement celui du triester comme unité. En tout cas la mesure de la radioactivité du bromure de tétraméthylammonium n'a été effectuée que pour vérifier les autres rapports.

Les valeurs obtenues sur plusieurs déterminations ne s'écartent pas entre elles de plus de 1 % pour les esters et varient de 1 à 2 % pour les sels.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

Activité exprimée (μCi/mM).			Rapport % des activités.	Somme des activités.
A = 0,270	A_s = 0,081	A_1 = 0,193	A_1/A = 71,4	$A_1 + A_s$ = 0,274
B = 0,287	B_s = 0,086	B_1 = 0,205	B_1/B = 71,4	$B_1 + B_s$ = 0,291
C = 0,533	C_s = 0,156	C_1 = 0,371	C_1/C = 69,6	$C_1 + C_s$ = 0,527

Si l'on considère que les trois groupements « méthyle » sont dans les trois cas (A, B, C) « équivalents », la réaction intermédiaire (IV) (formation du sel de tétraméthylammonium) doit conduire à la perte du tiers de la radioactivité des composés A, B, C, qu'on peut apprécier en mesurant la radioactivité des composés A_1, B_1, C_1.

L'examen du tableau ci-dessus montre :

— qu'il est peu probable que la réactivité des groupements « méthyle » soit affectée par l'ordre dans lequel ce groupement est introduit au cours de la synthèse de la molécule (comparaison groupe A et groupe B);

— que la réactivité du groupement « $^{14}CH_3$ » est plus faible que celle du groupement « CH_3 », le rapport des activités (A_1/A; B_1/B; C_1/C) étant supérieur à 66,6 % et la différence entre ce rapport théorique 2/3 et le rapport trouvé expérimentalement étant supérieur aux erreurs expérimentales admissibles.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) P. Chabrier, N. T. Thuong, M[lles] C. Clergue et E. Larruat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2846.

(3) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3738.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris, C.N.R.S.* et *Muséum d'Histoire naturelle, Chaire de Chimie appliquée aux corps organisés, D.R.M.E.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne. Sur quelques réactions secondaires induites par un excès de chlorure d'aluminium lors de l'acylation des polyalcoylbenzofurannes* [1]. Note [*] de
MM. **Yoshiyuki Kawase**, **Michel Hubert-Habart**, **Jean-Pierre Buisson** et **René Royer**, présentée par M. Henri Moureu.

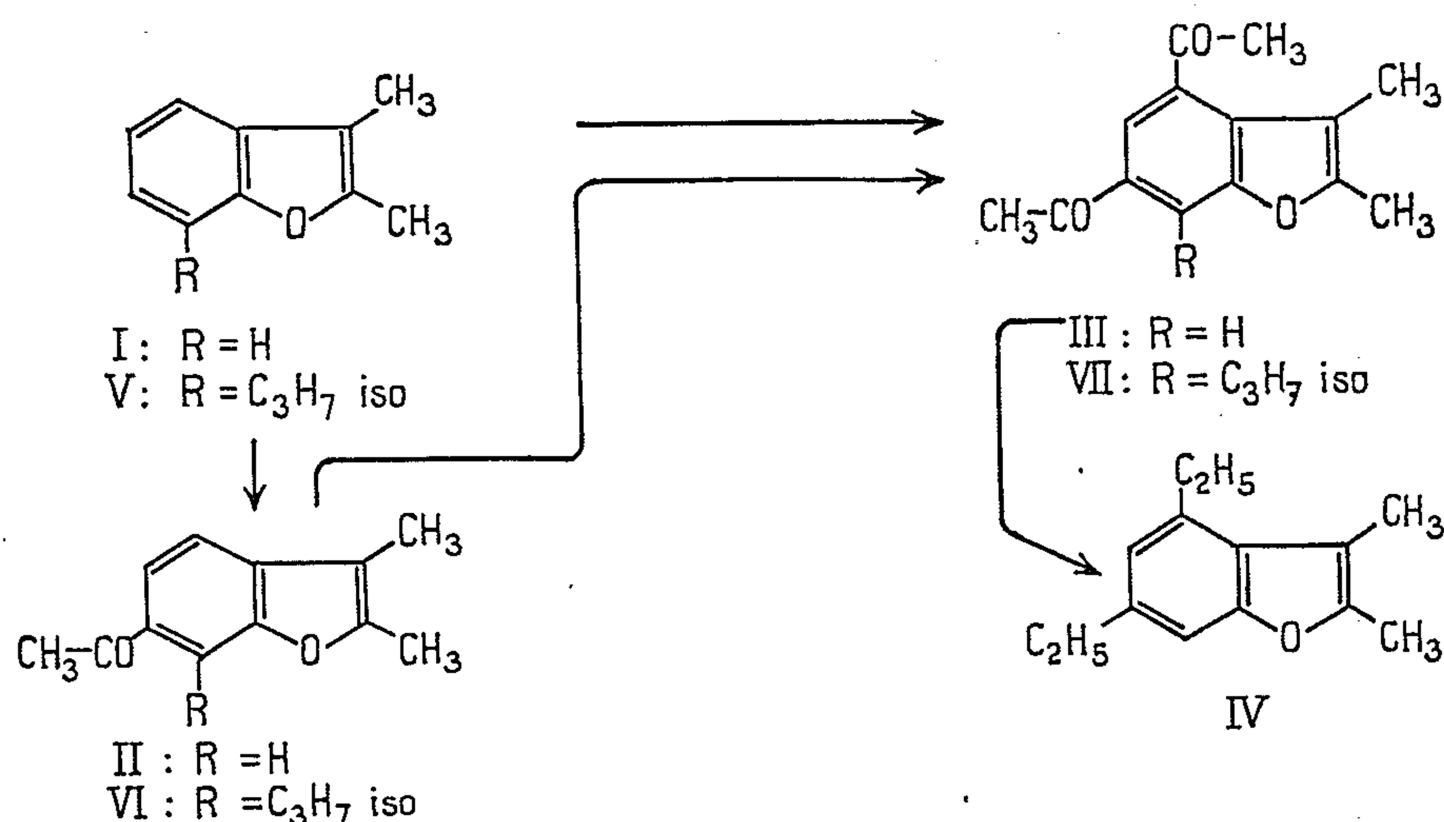
Lorsqu'on réalise l'acétylation des polyalcoylbenzofurannes en présence d'un excès de chlorure d'aluminium, des composés différents du dérivé monoacétylé attendu peuvent apparaître. Il s'agit de dicétones et de produits formés par migration sur l'homocycle ou clivage d'un groupe alcoyle.

L'acylation du diméthyl-2.3 benzofuranne [2] comme celle de ses homologues mono- ou diméthylés sur l'homocycle [3] peuvent être catalysées par le chlorure stannique ou par le chlorure d'aluminium. Des quantités équimoléculaires ou faiblement excédentaires de ce dernier agent ne provoquent pas les réactions parasites de polyacylation, de réarrangement ou de clivage des substituants qu'on observe parfois au cours des acylations selon Friedel et Crafts. Nous avons constaté que des réactions secondaires à la monoacétylation peuvent se produire, dans certains cas, en série benzofurannique, quand on procède aux acylations avec un excès important de chlorure d'aluminium. Nous indiquons ici quelques anomalies de ce type.

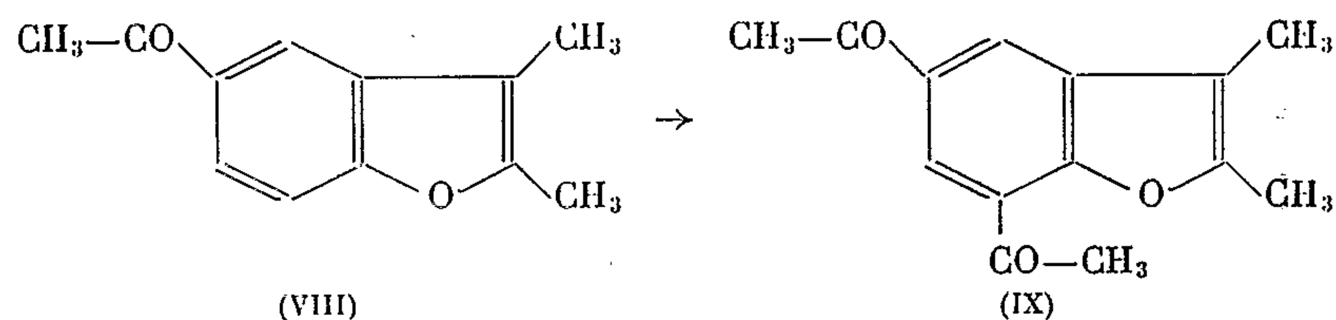
Diacylation. — Dans les conditions habituelles [2], l'acétylation du diméthyl-2.3 benzofuranne (I) fournit 70 % d'une seule monocétone (II; F 77,5°). Celle-ci peut être réacétylée, avec un rendement supérieur à 80 %, en diméthyl-2.3 diacétyl-4.6 benzofuranne (III; $É_{12}$ 212°; F 101°). On obtient directement cette même dicétone quand on traite (I) par un excès (2 mol) de chlorure d'acétyle, en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium proportionnelle à 2,5 mol. Cette diacétylation directe s'effectue avec un rendement de 70 % pour une durée usuelle de réaction (18 h à la température ambiante). La structure de (III) est déduite du fait que son produit de réduction selon la technique de Huang Minlon est identique au diméthyl-2.3 diéthyl-4.6 benzofuranne (IV) dont nous avons réalisé une synthèse univoque par ailleurs [3].

La présence d'un substituant alcoyle sur une position peu réactive de l'homocycle de (I) n'exclut pas cette possibilité de réacétylation. C'est ainsi qu'à partir du diméthyl-2.3 isopropyl-7 benzofuranne (V), on peut former soit une monocétone (F 85°) — à laquelle nous attribuons la structure (VI), sous réserve de confirmation ultérieure — soit le dérivé diacétylé (VII) (F 109-110°) correspondant à (III), selon qu'on emploie des quantités stœchiométriques ou supérieures à 2 mol de chlorure d'aluminium et de chlorure d'acétyle. Comme dans le cas de (II), la monocétone (VI) peut subir une seconde acétylation, pour redonner (VII),

sous l'effet d'un excès de catalyseur. Les rendements de la diacétylation directe de (V) et de la réacétylation de (VI) sont respectivement de 70 et 85 %.



Dans certains cas, de telles réactions deviennent malaisées, sinon impossibles. C'est ainsi que la réacétylation du diméthyl-2.3 acétyl-5 benzofuranne (VIII) [4], réalisée avec un large excès de chlorure d'aluminium, ne donne qu'une faible quantité — inférieure à 7 % — d'un composé que nous considérons comme diacétylé en 5 et 7 (IX; F 99°). D'autre part, la présence d'un groupe alcoyle sur le sommet 5 ne permet pas la diacylation, directe ou indirecte, en 4 et 6. Ni l'éthyl-5, ni l'isopropyl-5 diméthyl-2.3 benzofurannes, ni leurs dérivés monoacétylés en 6 n'ont pu être diacétylés sans clivage préalable du substituant alcoyle en 5. Sous réserve que cette dernière impossibilité soit due à l'empêchement stérique, il semble bien que si le sommet 6 est le plus sensible aux agents d'acylation sur l'homocycle du benzofuranne [[2], [3]], le sommet 4 de cet homocycle est celui qui est le plus propre à accepter un second groupe acyle



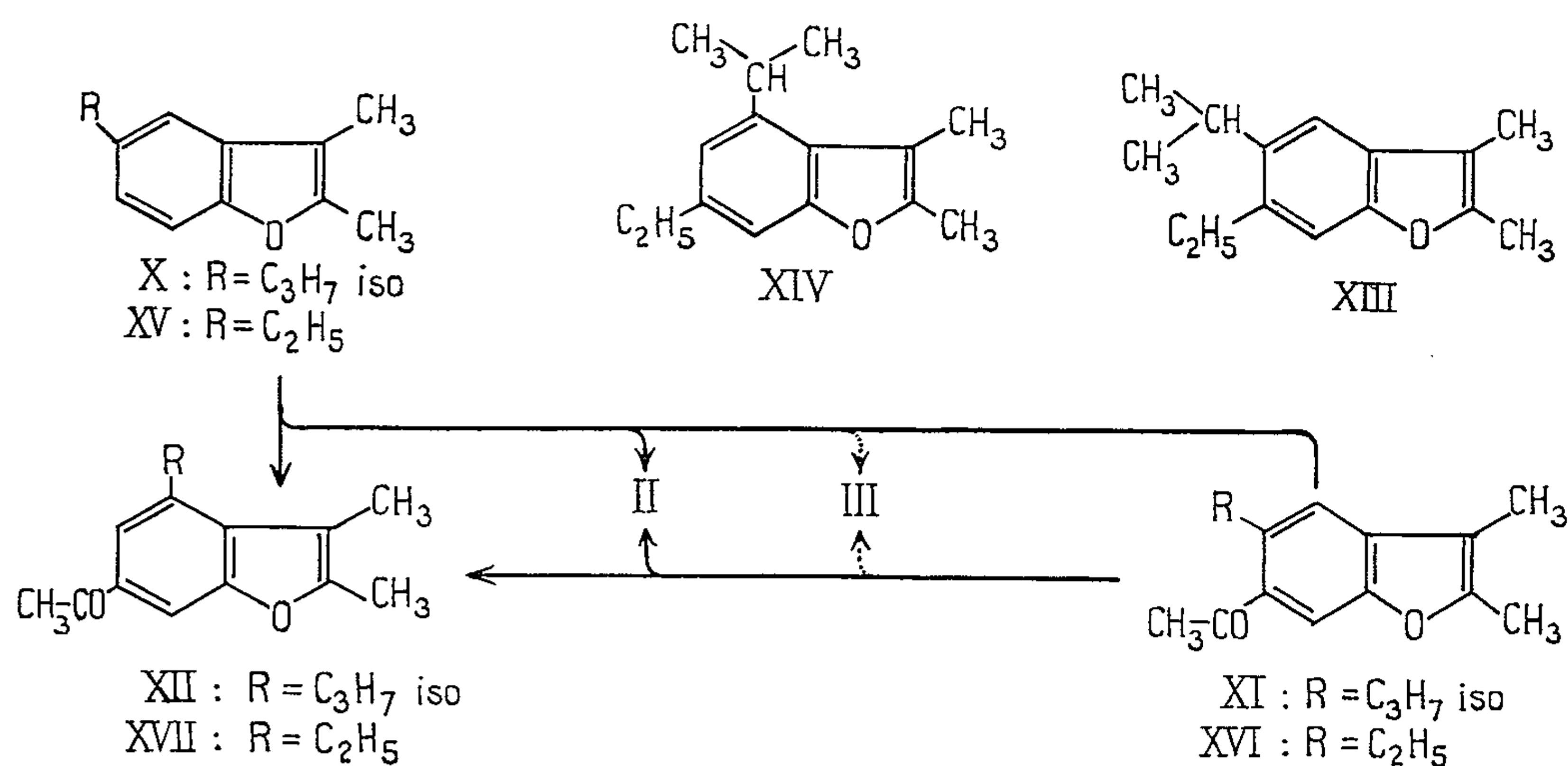
(VIII) (IX)

Migration et clivage de groupe alcoyle. — Quand on traite le diméthyl-2.3 isopropyl-5 benzofuranne (X) par des quantités proportionnelles à 1,2 mol de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium, on obtient en majorité le dérivé acétylé en 6 (XI; $É_{10}$ 143-145°; $n_{22°}$ 1,5393) dont on sépare, par chromatographie sur alumine, des traces de (II) et de diméthyl-2.3 isopropyl-4 acétyl-6 benzofuranne (XII; F 76-77°) résultant, respecti-

vements, d'un clivage ou d'une migration du groupe isopropyle. Si l'on fait agir le chlorure d'aluminium sur (XI), on retrouve (XII) en majorité et (II). Sous l'action du bromure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium, la cétone (II) redonne une petite quantité (15 %) de (XII) qu'on peut isoler par chromatographie sur alumine.

La séquence des substitutions sur (XI) est confirmée par le spectre infrarouge du dérivé réduit correspondant (XIII) qui possède une bande à 875 cm^{-1} caractéristique des deux positions libres non contiguës en 4 et 7 [5]. Cette propriété fixe la constitution de (XIII) — donc celle de (XI) — puisque nous avons vérifié, comme nous l'indiquerons par ailleurs, la non-identité de (XIII) et de son seul isomère, dérivé de (X) et éthylé en 7, susceptible de répondre à la même définition spectrophotométrique. Quant à la structure de (XII), elle est aussi déduite du fait que son spectre infrarouge — ainsi que celui de son produit de réduction (XIV) — présentent des bandes à 890 et 855 cm^{-1}, respectivement, qui révèlent la présence de deux sommets libres isolés sur l'homocycle [5]. Cet argument peut être considéré comme probant car il ne peut y avoir de confusion entre le dérivé éthylé (XIV) issu de (XII) et ses isomères présentant la même séquence de substitutions sur l'homocycle. En effet, d'une part nous avons réalisé des synthèses univoques des isopropyl-5 éthyl-7 et éthyl-5 isopropyl-7 diméthyl-2.3 benzofurannes qui se sont bien révélés différents de (XIV), d'autre part les éthyl-4 isopropyl-6 et éthyl-5 isopropyl-6 diméthyl-2.3 benzofurannes ne peuvent être comparés à (XIV) car ils proviendraient de cétones dont la formation par réarrangement de (XI) impliquerait une double migration des chaînes acétyle et isopropyle, ce qui est fort peu probable.

Le composé (XII) devient le terme principal, parfois exclusif, de l'acétylation de (X) lorsque celle-ci est catalysée par un excès de chlorure d'aluminium. Dans le cas où l'on utilise aussi un excès de chlorure d'acétyle, on peut également obtenir la dicétone (III), à la place de II.



La migration sur l'homocycle peut affecter un autre groupe que l'isopropyle. C'est ainsi que si l'acétylation du diméthyl-2.3 éthyl-5 benzofuranne (XV) donne toujours la cétone « normale » (XVI; F 45°) ([3]), celle-ci peut être réarrangée en diméthyl-2.3 éthyl-4 acétyl-6 benzofuranne (XVII; F 67-68°) avec un rendement qui peut atteindre 54 % pour deux mol de chlorure d'aluminium. La constitution de (XVII) est prouvée par sa réduction en (IV).

Il ressort du présent travail que la nature et le taux des réactions secondaires susceptibles d'être induites par un excès de chlorure d'aluminium lors de l'acylation des polyalcoylbenzofurannes dépendent aussi bien des structures de ceux-ci que de l'ensemble des conditions expérimentales adoptées, en particulier des proportions relatives des divers réactifs. En conséquence, une étude comparative de l'orientation de ces acylations en fonction des diverses structures envisagées ne peut être effectuée de façon significative que sous réserve de pallier ces réactions parasites en utilisant la quantité stœchiométrique de chlorure d'aluminium ou en le remplaçant par un catalyseur moins drastique comme le chlorure stannique.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) Pour (XVI), *voir* R. Royer, E. Bisagni et G. Menichi, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(2) E. Bisagni et R. Royer, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 925.

(3) R. Royer, M. Hubert-Habart, L. René et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(4) Composé inédit ($Éb_{20}$ 178-180°; F 77°) obtenu par cyclodéshydratation avec l'acide polyphosphorique de l'(acétyl-5' phénoxy)-3 butanone-2 (R. Royer, E. Bisagni et J.-P. Marquet).

(5) A. Cheutin, M.-L. Desvoye et R. Royer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2559.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CRISTALLOGENÈSE. — *Germination transitoire en milieu condensé.* Note (*) de MM. **Raymond Gindt** et **Raymond Kern**, présentée par M. Jean Wyart.

Des expériences de germination et croissance en milieu condensé (solution aqueuse saline) mettent en évidence le régime transitoire de la germination. La théorie de Volmer-Frenkel a été adaptée en milieu condensé et elle se trouve être vérifiée par les expériences.

1. Volmer [(1), (2)] est le premier a avoir tiré les conséquences des considérations thermodynamiques de Gibbs (3) pour les appliquer à la formation d'une nouvelle phase. Becker et Döring (4) purent retrouver les relations de Volmer en traitant le problème sur des bases cinétiques. Cette théorie aboutit à la fréquence de germination J_0 en régime stationnaire. Développant les idées de (4), Frenkel (5) insista sur le régime transitoire et à sa suite d'autres auteurs [(6) à (10)] s'attachèrent surtout à la résolution de l'équation différentielle de la germination (5). La synthèse de ces travaux se trouve contenue dans les relations

$$J(t) = J_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right). \tag{1}$$

donnant la fréquence de germination $J(t)$ à tout instant en fonction de J_0 et d'un temps de relaxation τ défini par

$$\tau = \frac{n^{\frac{4}{3}}}{\nu}, \tag{2}$$

avec ν la fréquence de transfert des particules entrant dans le germe critique ayant n particules. Pour un germe cubique on a

$$J_0 = K \exp\left(-\frac{32\sigma^3}{kT\Delta\mu_0^2}\right); \qquad n = \frac{8\sigma^3}{27\Delta\mu^3}, \tag{3}$$

avec σ l'énergie interfaciale et $\Delta\mu_0$ le degré de dépassement initial.

A notre connaissance aucune expérience n'est à citer à l'appui de la théorie de l'état transitoire et Volmer (2) considérait, à juste titre, que dans celles concernant la condensation d'une vapeur, cette notion n'avait pas à intervenir. Les auteurs [(6)-(10)] évaluaient $\tau < 10^{-6}$ s, soit un laps de temps trop court pour que le régime transitoire puisse être mis aisément en évidence par voie expérimentale.

Tandis que ces études se bornaient à l'étude des phases fugaces, Turnbull [(11), (12)] abordait théoriquement celle de la germination en bain fondu et montrait l'existence du phénomène transitoire.

Dans une Note précédente (13) nous avons également mis en évidence de tels phénomènes pour les solutions aqueuses. Ils se montrent particulièrement frappants. Nous donnons ici une analyse précise des résultats expérimentaux.

2. En solution sursaturée fermée, de degré de dépassement initial $\Delta\mu = k\mathrm{T}\ln\beta_0$ (β_0, degré de sursaturation), la précipitation cristalline peut s'écrire sous la forme d'un produit de convolution ([13]) :

$$\mathrm{M}_{\beta_0}(t) = \mathrm{J}_{\beta_0}(t) \star m_{\beta_0}(t), \tag{4}$$

où $\mathrm{M}_{\beta_0}(t)$ est la masse totale précipitée, $m_{\beta_0}(t)$ la quantité correspondante pour un germe unique (les fonctions sont normalisées). $\mathrm{M}_{\beta_0}(t)$ est déterminée expérimentalement [([13]), et ([14])] pour différentes sursaturations ini-

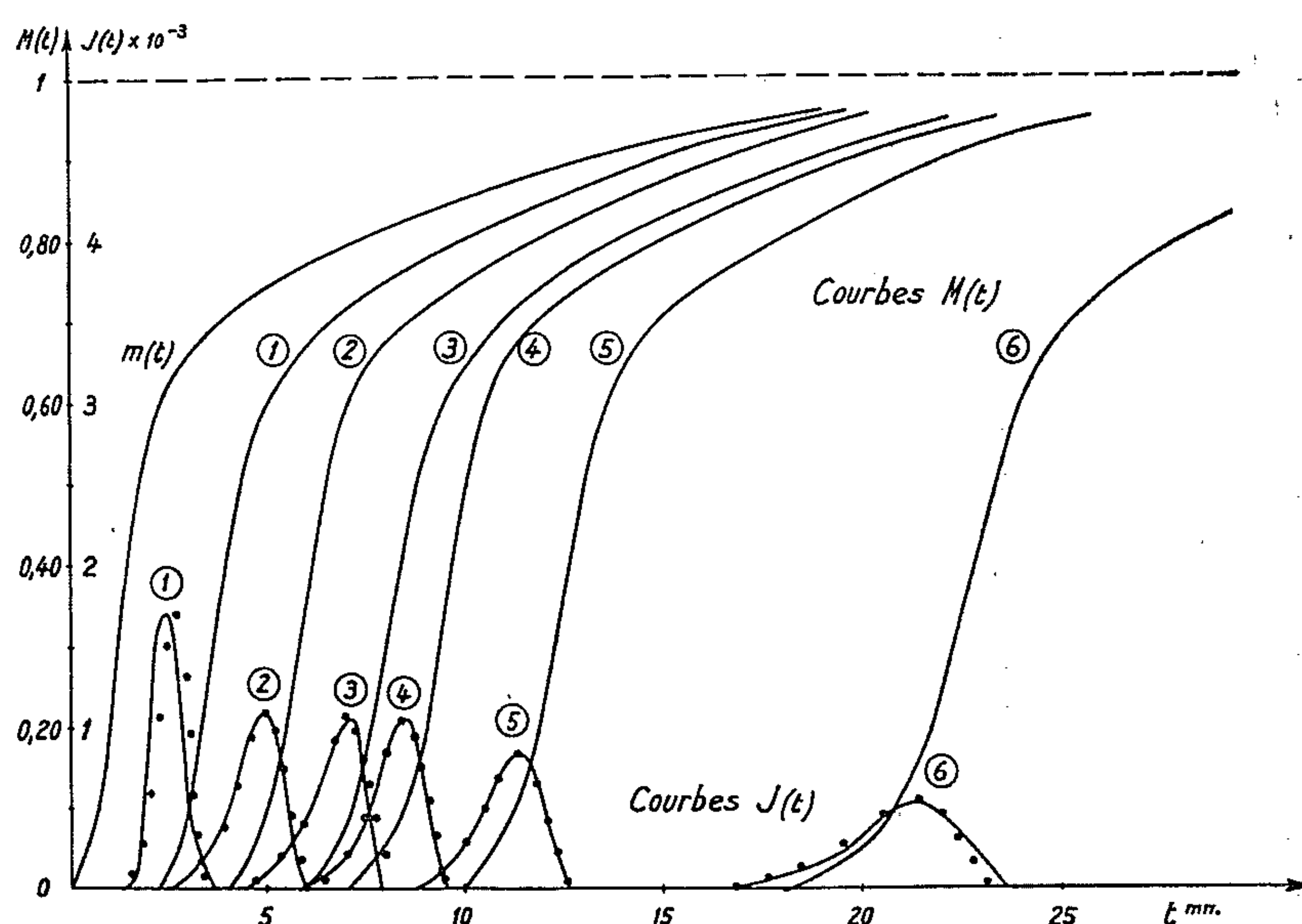


Fig. 1. — Cristallisation de KCl en solution aqueuse à 25°C, pour différentes sursaturations (*voir* tableau I). Courbes de précipitation $\mathrm{M}(t)$ = masse des cristaux précipités au temps t, rapportée à la masse $\mathrm{M}(\infty)$. Courbes de vitesse de germination $\mathrm{J}(t)$, nombre de germes.cm⁻³.s⁻¹, normalisées à $\int_0^\infty \mathrm{J}(t)\,dt = 1$.

tiales β_0. Pour déduire la fonction $\mathrm{J}_{\beta_0}(t)$ à l'aide de (4) il suffit de connaître encore les courbes correspondantes de $m_{\beta_0}(t)$; $m_{\beta_0}(t)$ ne pouvant être déterminée directement, on remarque que le fait de remplacer $\mathrm{J}(t)$ dans (4) par la distribution de Dirac, conduit à

$$\mathrm{M}(t) = \delta(t) \star m(t) \equiv m(t). \tag{4'}$$

Le problème revient donc à réaliser une germination d'une durée aussi courte que nécessaire pour réaliser (4′). Par ailleurs $m_{\beta_0}(t)$ ainsi approximée, est en excellent accord numérique avec la solution de l'équation différentielle

$$\frac{dm}{dt} = k_{\beta_0}(1 - m)\, m^{\frac{1}{3}} \tag{5}$$

décrivant la croissance d'un germe critique comme un phénomène de diffusion volumique. On connaît donc $m_{\beta_0}(t)$ à toute valeur de β_0.

La figure 1 montre les courbes expérimentales $M_{\beta_0}(t)$ et une courbe $m_{\beta_0}(t)$ et les fréquences de germination $J_{\beta_0}(t)$ (en trait plein) qui résultent de la déconvolution selon (4). *Il ressort très nettement la non-stationnarité du phénomène.* La liaison avec (1) reste à faire.

3. Les courbes expérimentales $J_{\beta_0}(t)$ doivent satisfaire (1), (2) et (3). On calcule $\beta(t) = \beta_0 - M_{\beta_0}(t).(\beta_0 - 1)$ et d'après (1) et (3), pour chacun des essais, la valeur

$$J(t) = K \exp - \frac{32\sigma^3}{kT[\Delta\mu(t)]^2} \exp - \frac{\tau}{t}. \qquad (1')$$

A l'aide des triplets $(\sigma, K, \tau)_{\beta_0}$ cette relation est ajustée aux courbes expérimentales (trait plein, *fig.* 1). On obtient ainsi avec les valeurs du tableau I des courbes calculées représentées par quelques points (*fig.* 1). On voit que l'accord est convenable.

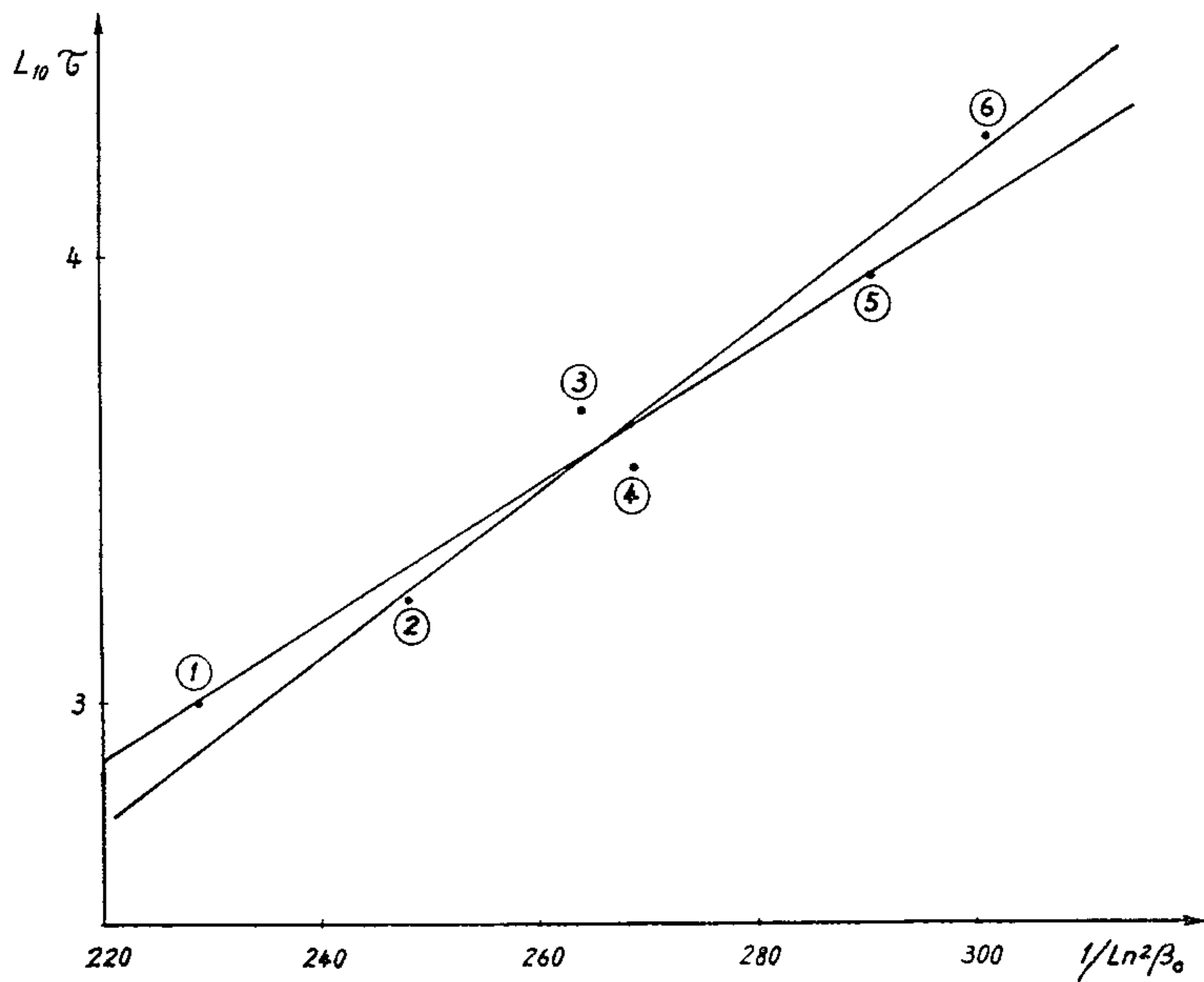


Fig. 2. — Temps de relaxation τ en fonction de $1/\ln^2\beta_0$.

TABLEAU I.

	Essai n°					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ΔT	8,32	8,00	7,76	7,68	7,42	7,25
β_0	1,0684	1,0656	1,0635	1,0628	1,0605	1,0591
$\frac{1}{\ln^2\beta_0}$	229	248	264	269	290	304
$\sigma.10^{14}$	0,43	0,29	0,33	0,29	0,28	0,26
τ (s)	1000	1800	4500	3300	8900	18000
ln K	20	17	21	18	22	22

La constance de σ qualifie cet ajustement : $\bar{\sigma} = 0,3.10^{-14}$ erg/mol, soit 1,6 erg/cm². La variation de τ avec β_0 se déduit d'une expression de Frenkel [5] :

$$\nu = \frac{J(t)}{N(t, n)} = \frac{J_0}{N_0} \tag{8}$$

avec $N(t, n)$ et N_0 les populations des germes critiques en régimes transitoire et stationnaire. Selon (2), (3) et (8), on a alors

$$\ln\tau = \frac{32\sigma^3}{kT\,\Delta\mu_0^2} + \ln\frac{n^{\frac{1}{3}}N_0}{K}. \tag{9}$$

La figure 2 montre que la relation (9) est satisfaite avec $\bar{\sigma} = 0,4.10^{-14}$ erg/mol, en accord avec celle trouvée ci-dessus par une voie différente.

Les valeurs de K du tableau I permettent de calculer l'énergie d'activation de diffusion ΔU^*, figurant dans l'expression classique donnée par Volmer [2], Becker-Döring [4] et Turnbull [11] :

$$K = xN\frac{kT}{h}\,n\exp - \frac{\Delta U^*}{RT}\exp\frac{2\lambda}{3kT}\exp - \frac{\Delta G_2^*}{kT}, \tag{10}$$

x, fraction molaire; λ, chaleur de dissolution; $\Delta G_2^*/kT$ est l'énergie d'activation de germination bidimensionnelle égale à $[4\rho^2/(kT)^2\ln\beta]$. En admettant que pour une molécule l'énergie de lisière ρ est égale à l'énergie de surface ($0,3.10^{-14}$ erg) on peut évaluer $\Delta G_2^*/kT = 0,3$, terme négligeable devant les autres qui figurent dans (10).

Pour KCl, $x = 9.10^{-2}$, $\lambda = 3,7$ kcal/mole, on trouve

$$37 < \Delta U^* < 40 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

Cette énergie d'activation correspond à un autre processus que la diffusion volumique ou superficielle. On calcule que l'énergie potentielle d'un dipôle H_2O dans un site de pas répétable est d'environ 35 kcal.mole⁻¹.

Ces résultats semblent parfaitement vérifier la théorie de la germination non stationnaire de Volmer-Frenkel, adaptée au milieu condensé.

(*) Séance du 11 mai 1964.
(1) M. Volmer et N. Weber, *J. Phys. Chem.*, 119, 1926, p. 277.
(2) M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Dresden, 1939, p. 121-145.
(3) J. W. Gibbs, *Scientific Papers*, New York, 1961, p. 354-371.
(4) R. Becker et W. Döring, *Ann. Phys.*, 24, 1935, p. 719.
(5) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946, p. 390-401.
(6) J. B. Zeldovich, *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 23, nº 1, 1943, p. 1.
(7) A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1097.
(8) R. F. Probstein, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 619.
(9) F. C. Collins, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 404.
(10) H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 90.
(11) D. Turnbull et J. C. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 71.
(12) D. Turnbull, *Ann. Inst. Min. Metal. Engin.*, 15, 1948, p. 1-10.
(13) R. Gindt et R. Kern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4400.
(14) R. Gindt et R. Kern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4186.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy).

TECTONIQUE. — *L'axe du Bray au Quaternaire.*
Note (*) de M. **Maurice-Jacques Graindor**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Correspondant à une zone mobile du socle en raison du rejeu de deux directions tectoniques majeures (calédonienne et varisque), l'axe du soulèvement du Bray se prolonge par une crête sous-marine qui constituait une ligne de partage des eaux au Quaternaire ancien. De part et d'autre de cet axe, certaines variations concernant la préhistoire pourraient s'interpréter par des phénomènes néotectoniques s'inscrivant dans le prolongement de l'activité de l'axe du Bray depuis le Paléozoïque.

La plupart des recherches géologiques récentes relatives à la partie occidentale du continent européen, actuellement occupée par le domaine marin de la Manche, tendent à établir que cette région correspond à une surface structurale ancienne. Les mouvements de la mer celtique, puis de la Manche résultent de phénomènes spécifiquement tectoniques et non du seul eustatisme qui serait consécutif aux variations des masses glaciaires : ces variations sont en effet d'une amplitude supérieure à 200 m de dénivellation. La mobilité de la région envisagée s'interprète logiquement en fonction de la présence d'accidents qui, en profondeur, affectent le socle. Le rejeu de ces accidents engendre dans la couverture des flexures et des failles suivant deux directions tectoniques prédominantes : la direction calédonienne et la direction varisque; celles-ci se retrouvent sur les rivages actuels de la Manche où le réseau hydrographique souligne leur existence : déjà A. de Lapparent [1] avait mis en évidence la dualité de ces deux directions dans le soulèvement du Pays de Bray.

L'axe du synclinal que constitue la Manche a une orientation calédonienne, tandis que des accidents transversaux, tel l'axe du soulèvement du Bray, sont conformes à la direction varisque. Il paraît vraisemblable d'envisager que la rigidité du socle suivant les accidents calédoniens ait été plus grande. En effet, suivant cette direction, l'influence des mouvements a une plus grande extension; par ailleurs, la cicatrisation y semble plus prononcée que suivant l'orientation transversale des accidents varisques où se succèdent, parallèlement, les axes et synclinaux décrits par G. Dollfus [2]. Parmi ces plis, l'axe du Pays de Bray n'a pas la moindre importance.

Le soulèvement du Pays de Bray coïncide, on le sait, avec une zone particulièrement mobile du socle. Cela est connu en ce qui concerne la succession stratigraphique du Pays de Bray et, plus récemment, la paléogéographie de la Manche, décrite par W. B. R. King [3], fait ressortir que les variations brusques des lignes du rivage marin s'opèrent avec une remarquable perennité, depuis la fin du Paléozoïque, suivant l'axe du Bray. Dès le Trias une invagination prononcée se dessine à l'emplacement du Pays de Bray, celle-ci s'amplifie au Jurassique, au point que les fonds

marins les plus importants s'y établissent avec, d'ailleurs, des oscillations verticales répétées. Jusqu'à l'Éocène inclus, il est manifeste que l'axe du Bray marque une ligne structurale dominante dont dépend le rivage. Aucun événement tectonique majeur n'intervenant qui fut de nature à modifier les caractères structuraux de la région, normalement, il est concevable que l'axe du Bray ait continué à jouer un rôle comparable au cours du Quaternaire.

Si nous considérons la répartition des fonds sous-marins de la Manche orientale, il appert que les fonds supérieurs à 50 m forment deux bassins, fort inégaux, que sépare une crête médiane. De cette crête médiane part en direction du Pas de Calais une vallée sous-marine et à l'opposé, vers le Sud-Ouest, s'ouvre un large bassin dont les bords se disposent parallèlement à la ligne de rivage actuelle. Cette disposition des isobathes de — 50 m ne saurait être attribuable à l'action des courants, elle correspond à une structure géologique du fond sous-marin. Or, la Manche ayant été totalement exondée au Quaternaire ancien, il devient évident que cette crête s'étendant, approximativement, entre Hastings et le Tréport a constitué une ligne de partage des eaux entre le bassin du Rhin d'une part et les affluents de la Seine-Manche d'autre part.

Le point de départ de la vallée sous-marine se dirigeant vers le Pas de Calais se trouve sur le flanc septentrional de l'axe du Bray. Par contre, le prolongement axial du Bray est coupé presque perpendiculairement par l'isobathe — 50 m. Le bassin ouvert vers le Sud-Ouest ne se ferme que dans le prolongement d'un axe entre les South Downs et le Weald qui constitue actuellement une ligne de partage des eaux entre les cours d'eaux tributaires de la Manche ou de la mer du Nord; en sorte que le bassin quaternaire ancien de la Seine-Manche se trouve partir du flanc méridional de l'axe entre les South Downs et le Weald. En prolongeant les deux axes que nous venons de mentionner, nous constatons qu'ils tendent à devenir parallèles entre eux et que tout se passe comme s'ils dérivaient d'un axe unique affecté par un décrochement. Si la crête médiane ayant, au Quaternaire ancien, constitué une ligne de partage des eaux était formée par un axe unique, celui-ci serait affecté par un décrochement de 30 km, suivant la direction calédonienne.

Suivant les conceptions de l'auteur, l'axe de la Manche correspond à un accident dans le socle. Il est bien évident que les fosses karstiques [4] de la Manche n'ont point une origine tectonique. Mais l'arête du synclinal que constitue la Manche a une allure de synclinal et ce bassin hydrographique possédant une vallée axiale évoque une structure appelant, comme pour tout dispositif analogue (par exemple la vallée de la Seine, de Montereau à Lillebonne), l'existence d'un accident profond ; en ce cas l'axe du Bray et son relais britannique auraient été affectés par un décrochement, mais il serait nécessaire d'en avoir des preuves qui actuellement manquent. Aussi serait-il plus conforme aux données géologiques concernant

les axes tertiaires du bassin parisien d'envisager que l'axe du Bray se prolonge par des relais en coulisse. Quoi qu'il en soit, on est amené à ne pas suivre les vues géographiques classiques qui admettent l'existence d'un axe Weald-Artois. Pour tracer cet axe, on doit raccorder deux directions faisant entre elles un angle de 25°, on admettait donc une inflexion dans la partie inconnue des fonds sous-marins. L'existence et la morphologie d'une crête au Quaternaire ancien, entre Hastings et le Tréport, tendrait à prouver qu'il n'y a pas eu une continuité absolue par inflexion axiale de part et d'autre de la Manche, mais relais en coulisse, voire peut-être tendance en profondeur au cisaillement suivant la direction « calédonienne ». Qu'on adopte l'une ou l'autre hypothèse, il semble que la zone axiale principale soit formée au Quaternaire, en France, par l'axe du Bray, tandis qu'en Angleterre lui répondrait l'axe Wealdien de part et d'autre des North et South Downs.

En résumé, la Manche se divise, au Quaternaire ancien, en deux bassins hydrographiques : celui de la Seine et celui du Rhin. Outre l'intérêt géologique du problème, ces observations attirent l'attention sur deux faits : l'un concerne la préhistoire, l'autre les corrélations. On constate, à la lecture des plus importants travaux concernant le paléolithique inférieur de la Somme ou de la basse Seine, certaines différences notables quant aux altitudes relatives des gisements, ce qui se comprendrait si l'axe du Bray séparant la Seine et la Somme avait constitué une charnière de part et d'autre de laquelle les mouvements du sol n'avaient pas été ou n'étaient point, actuellement, rigoureusement de même amplitude : une telle conception se fondant sur la pérennité de la mobilité du socle suivant l'axe du Bray. D'autre part, cette Note attire l'attention sur la validité douteuse des corrélations concernant le Quaternaire entre domaines marins éloignés et même entre des rivages différents d'une même mer pour ce qui concerne la chronologie relative; celle-ci n'est pas valable en altitude absolue, mais seulement par référence à la superposition locale des niveaux, lesquels en dépit d'âge éventuellement identiques n'occupent point rigoureusement la même altitude. Seules les déterminations d'âges absolus sont susceptibles d'apporter une solution aux délicats problèmes de corrélation.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) A. de Lapparent, *Le Pays de Bray* (*Mém. expl. Carte géol. Fr.*, 1879).
(2) G. Dollfus, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 2, 1890, p. 116-185.
(3) W. B. R. King, *Quart. J. géol. Soc London*, 110, 1954, p. 77-101.
(4) G. Boillot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4199.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France.*)

STRATIGRAPHIE. — *Le Carbonifère marin aux environs de Wakak (province de Ghazni, Afghanistan).* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent** et **Jacques de Lavigne Sainte-Suzanne**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Situés à 100 km au Nord-Ouest de Ghazni, le village et le centre administratif de Wakak nous ont servi de base pour explorer d'intéressants affleurements de terrains carbonifères, non encore signalés dans cette région de l'Afghanistan. Nous les avions découverts en 1961, en compagnie de M. Nur Ahmad. La détermination de quelques fossiles rapportés de ce premier voyage a fourni des indications stratigraphiques qui furent précisées sur le terrain en 1963, en même temps que des faunes plus abondantes étaient récoltées dans les trois localités voisines de Wakak, Bokan et Doni Yarchi. Nous pouvons désormais décrire trois séries superposées, qui doivent correspondre aux trois étages classiques du Carbonifère marin.

1° La *série de Wakak* est la plus inférieure. Elle comporte essentiellement de bas en haut : 1, une masse de calcaires crinoïdiques noirs, pouvant atteindre 200 m de puissance; dans certaines coupes, on voit des niveaux entièrement dolomitisés; 2, une passée de schistes noirs; 3, une alternance de bancs calcaires et de marnes, constituant un niveau très fossilifère avec des Spirifers, des Productus, des Rhynchonelles et de nombreux Polypiers simples. Il arrive que des grès et des conglomérats à petits galets de quartz s'intercalent dans ces niveaux; 4, des schistes noirs, admettant des intercalations de calcaires à entroques, de calcaires à Spirifers et Rhynchonelles, de marnes à nodules noirs et à gros articles d'Encrines; 5, le tout se termine par des bancs de quartzites blancs et roses, avec des graviers et des conglomérats à galets de quartz. On notera l'abondance des éléments détritiques dans les niveaux 3 à 5.

2° La sédimentation schisteuse reprend ensuite et va dominer dans toute la *série de Bokan.* Mais elle admet des bancs lenticulaires de quartzites 6, de grauwackes 7, de calcaires gréseux 8, avec des calcaires à structure *cone in cone.* Des fossiles se rencontrent çà et là dans ces divers faciès, mais surtout dans un riche gisement situé dans le niveau 7 un peu à l'Ouest de Bokan et qui nous a fourni :

une Goniatite : *Glaphyrites* sp., du groupe de *Gl. stenomphalum*, en bon état; elle a été étudiée en 1961 par G. Delépine, qui considère la détermination comme sûre, la ligne de suture ne laissant aucun doute sur ses affinités; d'après ce spécialiste, cette Goniatite indique un niveau élevé du Carbonifère moyen, peu au-dessous de la limite Moscovien-Ouralien;

plusieurs pygidiums de Tribolites se rapportant à *Humilogriffithides* sp. Inai, genre connu du Carbonifère supérieur de la Mandchourie du Sud,

et à un autre genre du Carbonifère *Ditomopyge* (détermination de M. J. Pillet);

Un petit *Productus* à ailes, très abondant dans plusieurs gisements, que G. Delépine n'a pas eu le temps de déterminer;

de nombreux Brachiopodes : Productus, Spirifers, Rhynchonelles; des Lamellibranches, des Bryozoaires et deux calices de Crinoïdes.

3° La *série de Doni Yarchi* débute par un gros banc de calcaire gréseux 9, contenant déjà un grand *Spirifer* du groupe de *Spirifer condor*, entre Bokan et Doni Yarchi. Le calcaire renferme des entroques et comporte des surfaces perforées de trous de Pholades; il passe latéralement à des quartzites blancs, montrant des surfaces de bancs couvertes de croûte ferrugineuse avec traces de végétaux. Tous ces indices manifestent à ce moment des conditions très littorales. Puis viennent des schistes noirs 10, qui passent vers le haut à des bancs calcaires et marneux 11 très fossilifères un peu au Sud de Doni Yarchi : grand *Spirifer* voisin de *Sp. condor* d'Orb., abondant (détermination G. Delépine 1961 et récolte 1963), Spirifers variés, riche faune de Bryozoaires. La série se poursuit assez loin au Nord de Doni Yarchi par des schistes et des quartzites noirs 12. Les seuls points de repère sont là un calcaire à entroques avec petites Rhynchonelles, Spirifers, Bryozoaires (n° 13), et une grauwacke à Spirifers (n° 14).

La série de Wakak avec ses Polypiers simples abondants est très probablement du Dinantien; la série de Bokan, bien caractérisée par une Goniatite, correspondrait au Moscovien; la série de Doni Yarchi à *Spirifer condor* peut être attribuée à l'Ouralien. Les faunes rapportées du Carbonifère d'Afghanistan semblent contenir des formes nouvelles; elles feront l'objet d'une étude paléontologique, qui permettra de donner ultérieurement plus de précisions.

Quant à l'encadrement de ce Carbonifère, nous pouvons donner les indications suivantes. A la base, les calcaires crinoïdiques surmontent en concordance une série de calcaires rouges à Polypiers et *Receptaculites*, datés du Dévonien supérieur. Le sommet est plus imprécis, car la série de Doni Yarchi bute au Nord contre une faille qui interrompt la suite stratigraphique, tandis que vers le Nord-Ouest des projections volcaniques récentes masquent les affleurements.

Cette coupe complète du Carbonifère marin, totalisant une épaisseur de 800 à 1000 m, constitue la plus belle série carbonifère signalée jusqu'ici en Afghanistan.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Contribution à l'étude des conditions physicochimiques favorables à la genèse de la glauconie dans le détroit de Sicile.* Note (*) de M. **Lucien Leclaire**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La glauconie se forme actuellement dans le détroit de Sicile, aux pieds de pentes localement accentuées, paraissant favorables à des plongées d'eaux oxygénées, qui créent à la surface de boues réductrices les conditions très légèrement oxydantes favorables à la genèse de ce minéral.

L'étude de sédiments prélevés dans le détroit de Sicile, entre le cap Bon et Marsala (campagne du *Louis Boutan*, 1959-1960) nous apporte, au fur et à mesure, des données sur les aspects de la sédimentation en détroit. L'authigenèse de glauconie à l'intérieur de squelettes d'organismes constitue l'un de ces aspects. Nous apportons ici notre contribution à l'étude des conditions physicochimiques de formation de ce minéral.

Le sol marin de cette région est constitué, dans l'ensemble, par deux types de sédiments à faciès caractéristiques : 1° sables biogènes, formés par des débris de tests recouvrant partiellement les hauts-fonds; 2° boues jaunes, pauvres en faune mais riches en argiles (illite, montmorillonite) tapissant d'une couche peu épaisse les vallées sous-marines.

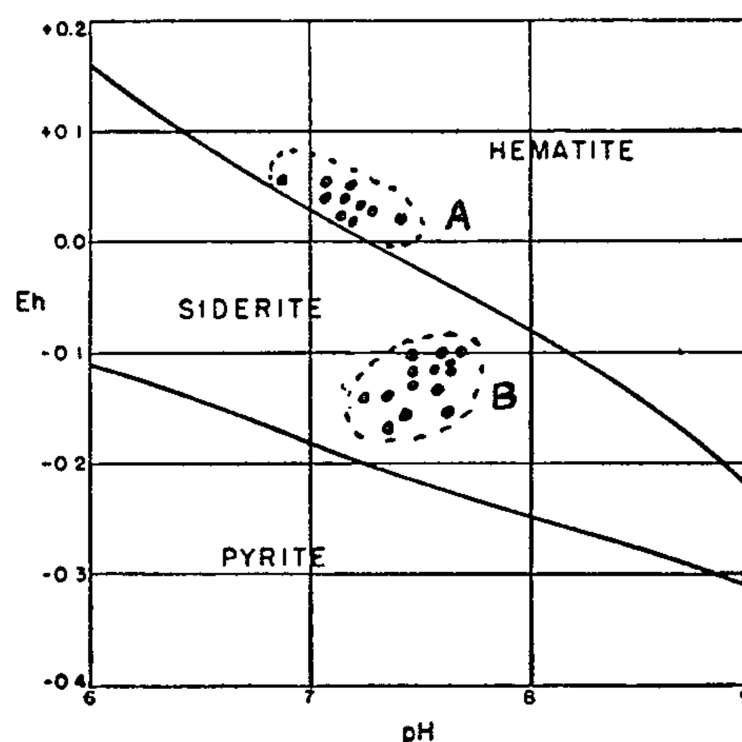
Des faciès de transition, ou faciès mixtes, sont en général localisés aux pieds de pentes abruptes. Parmi les sédiments ayant un tel faciès, nous avons isolé une douzaine d'échantillons où apparaît, en assez grande abondance, la glauconie en grain et en remplissage de tests de Foraminifères, de zoécies de Bryozoaires. Les tests de Foraminifères forment de 10 à 55 % en poids de sédiment sec, à raison de 2 000 à 9 000 individus par gramme, les débris de zoarium de Bryozoaires sont limités entre 2 à 10 %; 45 à 80 % des Foraminifères et des débris de Bryozoaires contiennent de la glauconie en remplissage. L'authigenèse actuelle et subactuelle de ce minéral ne fait aucun doute, puisqu'il se trouve dans des tests non fossiles, intacts bien que souvent très fragiles. Citons par exemple : les Foraminifères : *Uvigerina peregrina* et *mediterranea*, *Planulina ariminensis*, *Cassidulina lævigata* et *subglobosa*, *Orbulina universa*, etc.; les Bryozoaires : *Cellaria fistulosa* et *sinuosa*, *Crisia venticulata*, *Tervia*, *Tubucellaria*, *Ornera*, etc.

Ces gisements de glauconie et de Foraminifères glauconieux se trouvent, en général, localisés dans des sites analogues. Nous les avons trouvés dans le creux de la vallée de Mazzara à 130 m, aux pieds du bord nord-est du Plateau de l'Aventure à 200 m, dans la vallée de Pantellaria par des fonds de 350 à 600 m dominés par les pentes abruptes du Banc Dauphine, aux pieds du Banc Kouba à 350 m (1).

Les résultats des mesures électrométriques effectuées dans des conditions normales et directement sur l'échantillon brut donnent pour la plupart

des échantillons, des valeurs de potentiel d'oxydoréduction variant de — 100 à — 160 mV pour des valeurs de pH comprises entre 7,30 et 7,60. Seuls les sédiments glauconieux se singularisent nettement avec des valeurs de Eh et de pH comprises respectivement entre + 10 et + 60 mV et 7,20 à 7,40 (une exception : 6,80).

Ces mesures, reportées sur un graphique établi par Krumbein et Garrels ([2]) illustrant les conditions physicochimiques de précipitation de composés ferriques et ferreux, se groupent en deux nuages : l'un A se rapporte aux sédiments glauconieux, l'autre B aux sédiments non glauconieux (*fig.*).



On constate que les caractères électrométriques des boues à glauconie se situent dans la zone à hématite, à la limite de la zone à sidérite. Peut-il y avoir une relation de cause à effet entre ces caractères limites et le double état du fer, oxydé et réduit, dans la glauconie ? Ceci reste à préciser, mais ce qui apparaît nettement, c'est l'existence de glauconie authigène au sein de milieux très légèrement oxydants.

Ces boues jaunes à Foraminifères et débris de Bryozoaires sont issues d'une sédimentation actuelle et forment un dépôt relativement fluide de quelques dizaines de centimètres au-dessus de vases ayant subi un certain tassement. Elles sont donc encore perméables au milieu extérieur et doivent en enregistrer, au moins partiellement, les modifications éventuelles. Nous avons ainsi été conduit à essayer de mettre en relation l'oxygénation des eaux de fond et des premiers centimètres de dépôt récent avec le mouvement général des eaux, le cadre océanographique du détroit de Sicile.

Les travaux de Guyot et Le Floch (1951) ([3]), de Furnestin et Allain (1960-1961) ([4]), de David et Gill (1960) ([5]), soulignent la dualité existant au niveau du détroit entre les eaux du bassin occidental et celles du bassin oriental de la Méditerranée. Ces dernières sont plus salées (38°,95 et 39°,05) et plus chaudes (température supérieure à 14° en moyenne) que les eaux occidentales. Elles ont été repérées dans les vallées sillonnant le détroit.

Un mouvement général des deux masses liquides est reconnu : les eaux occidentales passent en surface vers le Sud-Est sur une épaisseur moyenne de 150 m, les eaux orientales s'écoulent en sens inverse et en profondeur vers le Nord-Ouest. La singularité de ce mouvement est altérée par les marées barométriques et localement par des courants de densité, des mouvements de convection, en particulier au niveau des pentes abruptes. Cette agitation, qui peut avoir une existence locale et temporaire, suffirait à entretenir au fond un renouvellement en ions et en oxygène dissout. On peut penser que, corrélativement, il puisse exister dans les premières couches des dépôts une oscillation d'un niveau rédox qui, en accord avec Strakov (6), dépendrait « non seulement... de la force des conditions réductrices, mais ... davantage de l'intensité du déplacement vertical des eaux au-dessus du fond et de l'altération par cette voie des couches supérieures du dépôt ». L'exactitude de cette explication semble confirmée par la présence en assez grande abondance dans ces dépôts d'une faune benthique formée par des Foraminifères, des Bryozoaires, quelques Gastéropodes et Bivalves. D'autre part, il n'est pas rare de trouver parmi la glauconie des grains de limonite, libres ou en remplissage de Foraminifères.

Les caractères hydrologiques et le mouvement des eaux au niveau du détroit de Sicile expliqueraient ainsi l'existence en certains endroits privilégiés d'une mince pellicule de dépôt, faiblement oxydante, à la surface de la couverture de sédiments réducteurs.

Après avoir mis en évidence dans le détroit de Sicile, la présence de glauconie authigène au sein de milieux argileux à potentiel d'oxydoréduction faiblement positif, après avoir proposé une explication de l'origine de ces caractères physicochimiques, il nous reste à présenter, en conclusion, une hypothèse de travail : *La genèse de la glauconie aurait lieu dans des milieux argileux, à la surface de la couverture sédimentaire, au niveau d'une zone influençable par le renouvellement des eaux sus-jacentes, zone qui se trouverait, soit continuellement, soit temporairement, dans des conditions oxydantes sur un milieu réducteur.*

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) *Voir* carte : J.-P. Caulet (*Thèse de Doctorat de 3e cycle*), Publication du Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences d'Alger, 1961.

(2) W. C. Krumbein et Garrels, *J. Geol.*, 60, no 1, 1952, p. 1-33.

(3) Guyot et Le Floch, *Bull. Inf. C. O. E. C.*, 1951.

(4) Furnestin et Allain, *Revue des Tr. de l'Ins. des Pêches maritimes*, 26, fasc. 3, 1962.

(5) David et Gill, *Woods Hole Oceanography Institution*, Collected Reprints, 1962, Contr. no 1098, p. 259. Autres Ouvrages consultés : G. Millot, *Géologie des Argiles*, Masson, Paris, 1964; P. E. Cloud, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 39, no 4, 1955, p. 484-492.

(6) N. M. Strakhov, *Les bases de la pétrographie sédimentaire*, Moscou, 2, 1957; traduction par J. Pietresson de Saint-Aubin, A. Vatav et autres, *Annales du Service d'Information géologique du B. R. G. M.*, no 35, novembre 1958, p. 162-174.

(*Laboratoire de Géologie historique de la Sorbonne.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Nouveau genre et espèces nouvelles de sporomorphes du bassin houiller d'Amasra, Turquie.* Note (*) de M. **Bülent Agrali**, transmise par M. Paul Corsin.

L'étude palynologique des divers niveaux de houille recoupés par des sondages dans le secteur nord du bassin d'Amasra a révélé la présence de quelques nouveaux types de « microspores » dont certains appartiennent soit à des séries récemment créées, comme les *Patinati*, soit à une subdivision qui ne comportait que des « mégaspores », comme les *Lagenotriletes*.

Les échantillons étudiés proviennent du Namurien de Tarla-agzi et de Süzek Deresi et des divers niveaux du Westphalien des localités de Gömü, de Dökük, de Bedesten, de Kuskayasi, de Bakacak et de Capakdere.

Parmi les sporomorphes qui font l'objet de cette étude, certains sont connus dans la littérature palynologique tout en étant nouveaux pour le bassin d'Amasra; c'est le cas pour *Anapiculatisporites* (al. *Granulatisporites* ?) *dumosus* (Staplin) ([1]) nov. comb. (*fig.* 2) qui caractérise le Namurien et pour *Tholisporites scoticus* Butt. et Will. ([2]) (*fig.* 11) qui fait son apparition dans le Namurien supérieur et atteint son maximum de fréquence au sommet du Westphalien A.

Granulatisporites ornatus nov. sp. (*fig.* 1) est une spore fréquente dans le Westphalien A moyen et supérieur, de forme triangulaire arrondie, à exine finement granulée, mesurant 30-45 μ et caractérisée par des lèvres larges et très épaisses.

Cicatricosisporites primigenius nov. sp. (*fig.* 3), du Westphalien C supérieur de Gömü, appartient à un genre qui est surtout connu dans les terrains secondaires et tertiaires. Mais les formes trouvées à Amasra se distinguent par leur petite taille (55-80 μ), leur contour arrondi, le fort relief de leurs côtes et la netteté des commissures.

Angulisporites brevis nov. sp. (*fig.* 4) est une espèce très fréquente dans le Westphalien supérieur (C-D), comportant un cingulum avec trois ou quatre zones d'épaisseurs différentes. La marque-Y est proéminente et atteint l'équateur. La taille varie entre 42 et 55 μ.

Rotisporites regalis nov. sp. (*fig.* 5) caractérise le Namurien inférieur et se distingue par une ornementation distale formée de granules ronds de 1-3 μ de diamètre, espacés. Le bord externe du cingulum porte une granulation serrée. La taille varie entre 30 et 37 μ.

Les trois espèces suivantes, comportant une *patina* très développée, sont provisoirement assignées au genre *Tholisporites* Butt. et Will. et caractérisent un niveau repère très précieux au sommet du Westphalien A. Voici leurs diagnoses :

— *T. turbinatus* nov. sp. (*fig.* 6 et 7) : spore trilète avec une *patina* conique débordant sur la face proximale pour former un anneau équatorial.

Face proximale plate avec une marque Y peu nette. Exine très épaisse, ponctuée ou granulée. Diamètre variant entre 45-60 μ; largeur de l'anneau : 8-18 μ; profondeur de la *patina* : 35-60 μ.

— *T. duparquei* nov. sp. (*fig.* 9 et 10) : spore affectant les mêmes formes que *T. turbinatus* mais se distinguant par sa petite taille (diamètre : 16-24 μ; *patina* : 25-35 μ).

— *T. triappendicifer* nov. sp. (*fig.* 8) : spore trilète possédant une *patina* terminée par trois tronçons coniques. Anneau équatorial très épais. Surface proximale sculptée. Diamètre : 40-50 μ; *patina* : 35-60 μ.

Mooreisporites tokayi nov. sp. (*fig.* 15), forme caractéristique du Westphalien B inférieur, se distingue par la forte sculpture de ses auricules et de sa face distale; sa taille varie de 50 à 80 μ.

Simozonisporites minutus nov. sp. (*fig.* 12) ressemble à *S. auritus* (Waltz) (3) Pot. et Kr. par sa forme, mais se distingue par sa très petite taille (20-26 μ) et caractérise le Westphalien C inférieur et moyen.

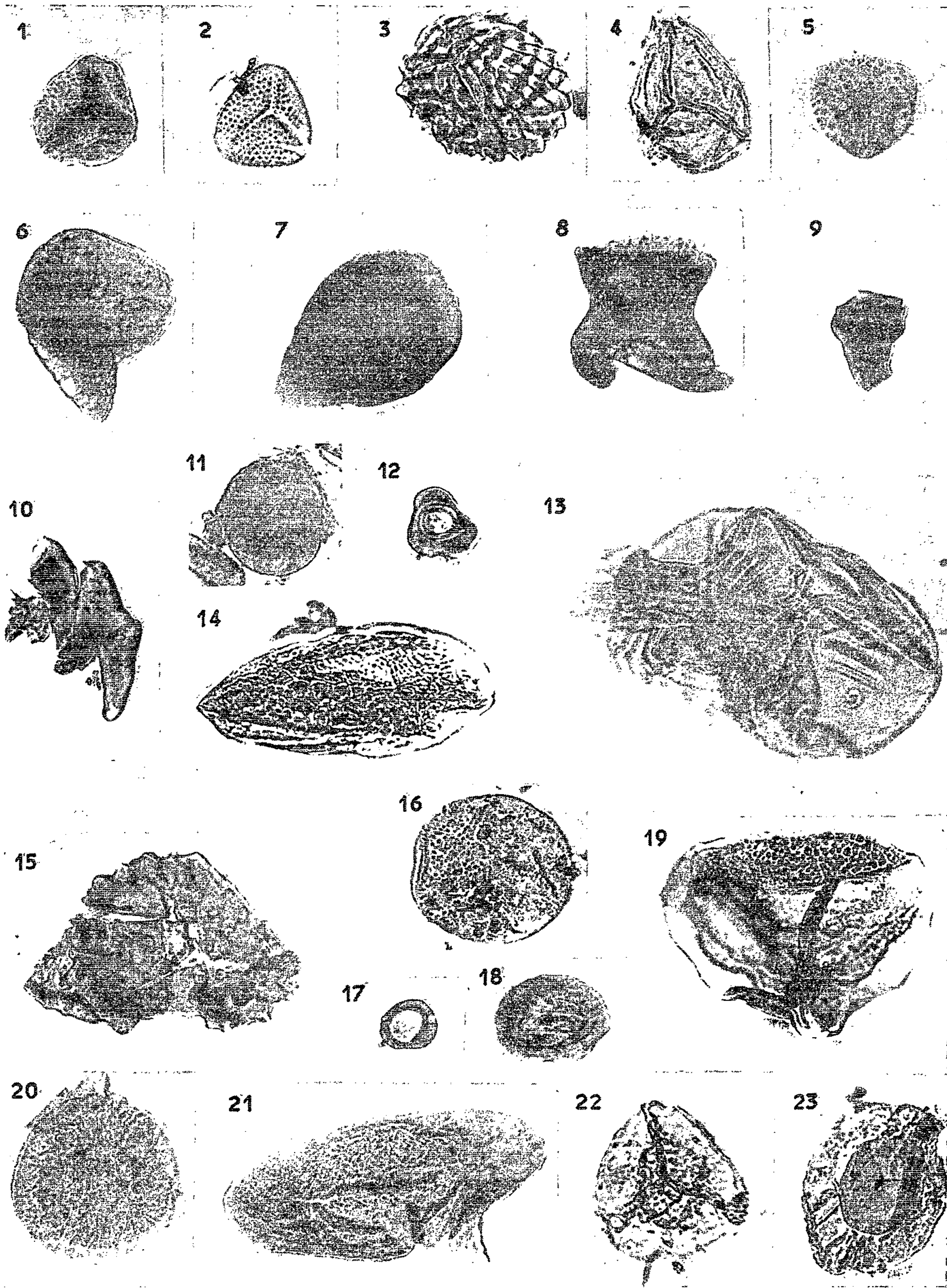
Dans le Namurien moyen de Tarla-agzi on a trouvé des spores trilètes d'une forme très originale, qui ont été attribuées à la subdivision des *Lagenotriletes* et groupées sous le nom générique de *Microlagenoisporites* nov. gen. dont voici la diagnose : « Spores trilètes comportant un corps globuleux ou ellipsoïdal et une surface proximale trilobée réunie au corps de la spore par un col cylindrique (*gula*) ».

M. cicatricosus nov. sp. (*fig.* 13), qui est le génotype de ce genre, a une longueur totale de 85 μ environ; le corps à 70 μ de diamètre et 50-55 μ de haut. La *gula* a un diamètre de 45 μ à la base et une hauteur de 12-15 μ. Les sommets de la surface proximale sont situés sur un cercle de 24-27 μ

Fig. 1 à 23.

EXPLICATION DES FIGURES (4).

Fig. 1. — *Granulatisporites ornatus* nov. sp. (Holotype).
Fig. 2. — *Anapiculatisporites dumosus* (Staplin) nov. comb.
Fig. 3. — *Cicatricosisporites primigenius* nov. sp. (Holotype).
Fig. 4. — *Angulisporites brevis* nov. sp. (Holotype).
Fig. 5. — *Rotisporites regalis* nov. sp. (Holotype).
Fig. 6 et 7. — *Tholisporites turbinatus* nov. sp. (Fig. 6 : Holotype).
Fig. 8. — *Tholisporites triappendicifer* nov. sp. (Holotype, vue latérale).
Fig. 9 et 10. — *Tholisporites duparquei* nov. sp. Vue latérale (Fig. 9 : Holotype).
Fig. 11. — *Tholisporites scoticus* (Butt. et Will.).
Fig. 12. — *Simozonisporites minutus* nov. sp. (Holotype).
Fig. 13. — *Microlagenoisporites cicatricosus* nov. gén. nov. sp. (Holotype).
Fig. 14. — *Striatosporites* sp.
Fig. 15. — *Mooreisporites tokayi* nov. sp. (Holotype).
Fig. 16. — *Punctatosporites latus* nov. sp. (Holotype).
Fig. 17. — *Speciososporites minimalis* nov. sp. (Holotype).
Fig. 18. — *Speciososporites cincturatus* nov. sp. (Holotype).
Fig. 19. — *Wilsonipollenites verrucosus* nov. sp. (Holotype, vue latérale).
Fig. 20. — *Perisaccipollenites staplini* nov. sp. (Holotype).
Fig. 21. — *Archæoperisaccipollenites ellipsoides* nov. sp. (Holotype).
Fig. 22. — *Endopollenites egemeni* nov. sp. (Holotype).
Fig. 23. — *Guthœrlipollenites distinctus* nov. sp. (Holotype).


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

de rayon. On compte quatre à six stries (cicatrices) parallèles aux branches de l'Y sur chaque lobe et des stries de même nature, parallèles au grand axe de la spore, sur le corps.

Parmi les spores monolètes qui caractérisent le Westphalien supérieur, les plus intéressantes sont les quatre formes suivantes :

— *Striatosporites* sp. (*fig.* 14) qui débute dans le Westphalien C moyen;

— *Punctatosporites latus* nov. sp. (*fig.* 16), du Westphalien D supérieur, qui se distingue par sa grande taille (40-55 μ), sa forme ovale et son ornementation de faible densité;

— *Speciososporites minimalis* nov. sp. (*fig.* 17), de petite taille (13-18 μ) et à cingulum lisse, qui caractérise le Westphalien C moyen;

— *Speciososporites cincturatus* nov. sp. (*fig.* 18), du Westphalien supérieur (C-D), qui se distingue par son cingulum large et irrégulier.

Parmi les pollens trouvés dans le Namurien, les plus originaux appartiennent aux séries des *Aletesacciti* et des *Monoletesacciti :*

— *Perisaccipollenites staplini* nov. sp. (*fig.* 20), du Namurien inférieur et moyen, est un petit pollen monosaccate sans marque de déhiscence, de forme circulaire, à exine granuleuse, comportant un corps central volumineux et un sac membraneux; sa taille moyenne est de 50 μ;

— *Archæoperisaccipollenites ellipsoides* nov. sp. (*fig.* 21) a été rencontré dans le Viséen supérieur de Süzek Deresi et dans le Namurien inférieur de Tarla-agzi. C'est un pollen monosaccate de forme ellipsoïdale, mesurant 45×105 μ environ. L'exine est granuleuse. Le corps central a un contour elliptique et mesure 45×60 μ. La marque de déhiscence est représentée par une fente monolète parallèle au grand axe du pollen et se prolongeant sur le sac à air.

Les trois espèces suivantes sont des pollens monosaccates appartenant tous à la série des *Triletesacciti* et caractérisant les divers faisceaux du Westphalien supérieur :

— *Wilsonipollenites verrucosus* nov. sp. (*fig.* 19) se distingue par l'ornementation verruqueuse de son corps central; il est fréquent depuis le Westphalien B moyen jusqu'au Westphalien C moyen;

— *Endopollenites egemeni* nov. sp. (*fig.* 22) est une espèce caractéristique du Westphalien C moyen qui se distingue par sa petite taille (42-56 μ) et sa marque trilète longue, sinueuse et proéminente;

— *Guthœrlipollenites distinctus* nov. sp. (*fig.* 23), du Westphalien D, est caractérisé par sa petite taille (50-70 μ), par l'épaisseur de son exine et les dimensions relatives de son corps central.

(*) Séance du 11 mai 1964.
(1) *Palæontographica*, Abt. B, 107, 1960, p. 1-40, *pl.* 3, *fig.* 15-16.
(2) *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 63, 1958, p. 381-382, *pl.* 3, *fig.* 48.
(3) *Trans. Centr. Geol. Prosp. Institut.*, 105, 1938, *fig.* 23.
(4) Tous les spécimens figurés sont au grossissement 500.

(*Institut de la Houille de l'Université de Lille.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur la classification des Dinoflagellés fossiles, à propos d'*Evittodinium, *nouveau genre crétacé de la famille des* Deflandreaceæ. Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

Au moment où systématique et nomenclature des Dinoflagellés fossiles sont entièrement remises en question, il m'apparaît nécessaire et urgent de mettre en relief quelques points que je juge d'importance cruciale.

A. Auparavant, je veux apporter une nouvelle preuve du mécanisme de la genèse des types dits hystrichosphères à partir du type de Dinoflagellé classique, tel que l'a conçu W. R. Evitt ([1]).

Un nouveau et curieux type de Dinoflagellé indubitable du Crétacé, *Evittodinium* nov. gen. ([2]), se présente comme un parfait intermédiaire entre les *Deflandreaceæ* et les formes hérissées d'appendices multiples. *Evittodinium giselæ* n. sp. est une sorte de *Deflandrea* dont la zone équatoriale est munie tout autour de fortes protubérances, sortes d'apophyses, qui préfigurent des appendices *intratabulaires*, selon la terminologie de W. R. Evitt. Il y a homologie entre ces apophyses et les appendices bien développés qui marquent la zone équatoriale des *Hystrichokolpoma*.

Chez *Evittodinium* apparaît ainsi la première et timide manifestation de la genèse des structures conduisant vers les formes à appendices bien développés (du type hystrichosphère) ainsi que vers les formes plus simples, comme *Wetzeliella*, où l'on ne trouve que deux apophyses opposées.

B. Eisenack en 1961 ([3]), moi-même en 1952 ([4]), avions renoncé provisoirement à donner une place familiale à de nombreux genres, ce qui impliquait *in petto* un classement général *restant dans le cadre de la systématique des Dinoflagellés actuels*. En créant deux Ordres nouveaux de Dinoflagellés exclusivement fossiles, les *Deflandreales* et les *Palæoperidiniales*, T. F. Vozzhennikova [1961 ([5]) et 1963 ([6])] prend une position radicalement différente. Trois questions se posent alors :

1. Le système des Dinoflagellés fossiles peut-il être le même que celui des Dinoflagellés actuels ?

2. L'acception des taxons aux divers niveaux hiérarchiques peut-elle reposer sur les mêmes bases ?

3. Faut-il créer des taxons de hiérarchie supérieure à la famille ?

L'ordre des *Deflandreales* est fondé sur l'existence supposée « d'un groupe particulier de fossiles dont les caractères paraissent liés à des conditions particulières d'existence dans les mers anciennes ».

Dans les *Deflandreales*, T. F. Vozzhennikova range deux familles, *Deflandreaceæ* Eisenack et *Wetzeliellaceæ* Vozzh. dont les genres types, *Deflandrea* Eis. et *Wetzeliella* Eis. sont surtout caractérisés par la présence

d'un « corps interne » dans une thèque d'allure péridinienne. J'ai qualifié de kyste cette sorte de capsule des *Gymnodinium* jurassiques [Deflandre, 1938 ([7])], qui manque dans les premiers *Gymnodinium* fossiles découverts dans les silex crétacés [Deflandre, 1934 ([8])]. Le genre *Scriniodinium* Klement 1957 ([9]) (type : *Gymnodinium crystallinum* Defl. 1938) est fondé sur la présence de ce kyste.

Dès 1962, W. R. Evitt ([10]) m'a fait part de la découverte d'une tabulation *identique* à celle du genre actuel *Peridinium* chez deux espèces

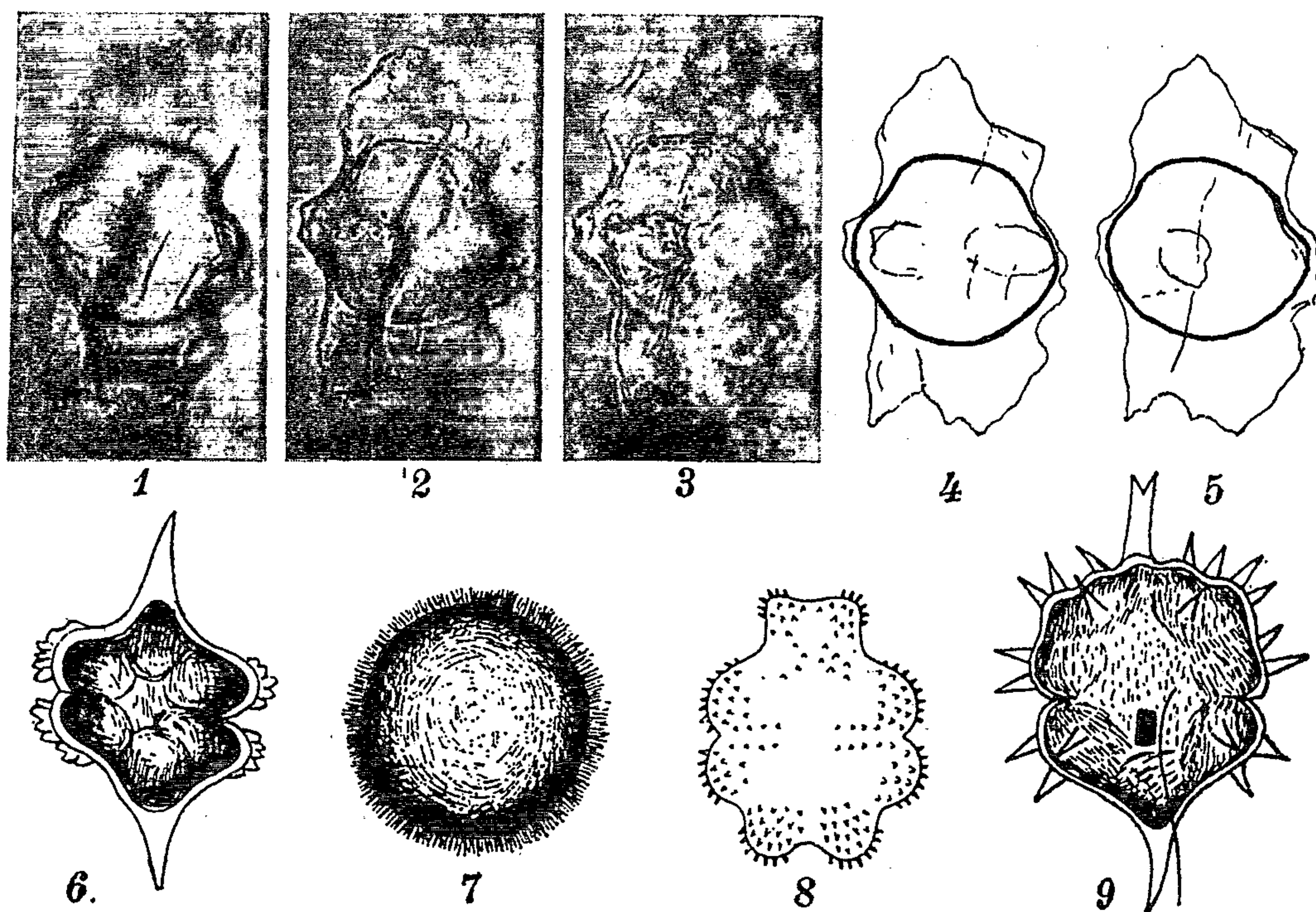


Fig. 1 à 9. — 1 à 5, *Evittodinium giselæ* n g. n. sp. (3 et 5, face inférieure). Silex sénonien, Gosnay, P. de C. (G × 500). 6 à 9, Kystes de *Gymnodinium* : 6, *G. coronatum* Wol.; 7, *G. palustre* Schill. fa.; 8, *G. sp. ind.*; 9, *G. leopoliense* Wol. (d'après Woloszynska) (G × 600 env.) (?).

de *Deflandrea* (dont le générotype) et chez une espèce de *Wetzeliella*. Récemment, S. Manum ([11]) a décrit une tabulation de *Peridinium* chez deux de ses quatre espèces nouvelles de *Deflandrea*.

Je considère aujourd'hui comme démontré que les *Deflandrea* et les *Wetzeliella* en question sont des productions de cellules végétatives morphologiquement identiques aux actuels *Peridinium*. Un néontologiste les classerait donc dans ce genre, bien qu'on ne connaisse pas, semble-t-il, de stades « *Deflandrea* » ou « *Wetzeliella* » dans le cycle des *Peridinium* actuels. L'enkystement des Dinoflagellés est d'ailleurs encore mal connu, mais, outre les résultats de l'école norvégienne ([12]) dont je n'avais pu

tenir compte en 1952 ([4]), diverses observations anciennes, méritent d'être rappelées ici, car leur intérêt acquiert une signification particulière.

D'abord celles de J. Pavillard ([13]) dont plusieurs dessins de kystes de Péridiniens représentent précisément des formes fort analogues à des *Deflandrea*, kystes qu'il attribue « très probablement » à *Peridinium oceanicum* Vanhöffen.

On évoquera ensuite les quatre curieuses figures données par J. Woloszynska ([14]) reproduites ici (*fig.* 5 à 8), qui représentent des kystes de divers *Gymnodinium* (d'eau douce). *La morphologie insolite de ces kystes évoque singulièrement certains types de Dinoflagellés fossiles.*

Malgré la précarité de nos connaissances en ce domaine, ces observations donnent à penser que tels aspects familiers de Dinoflagellés fossiles ne sont peut-être que rares chez les Dinoflagellés actuels et non disparus.

C. Cependant, dans l'état présent de la question, je suis amené à conclure que, au même titre qu'existent incontestablement *des types de Dinoflagellés fossiles éteints*, on doit admettre aussi *l'extinction de certains stades particuliers*, autrefois inclus dans le cycle de types végétatifs flagellés (par exemple *Gymnodinium*, *Peridinium*, *Gonyaulax*) encore présents et abondants dans nos océans.

J'ai affirmé ailleurs ([15]) qu'il y avait lieu de distinguer, parmi les Dinoflagellés fossiles : 1° les vestiges des cellules flagellées elles-mêmes (par exemple *Peridinium* à sutures striées, *Gymnodinium* sans capsule) et 2° les restes de stades résistants *pourvus d'un archéopyle* (*Scriniodinium*, *Deflandrea*, nombreux *Gonyaulax* à côtes pectinées ou ornementées). Je renvoie pour les détails à ce texte qui sera utilisé ici.

Pour moi (réponse à la question 1), le système des Dinoflagellés fossiles ne peut et ne doit pas être le même que celui des Dinoflagellés actuels.

Repousser cette conclusion conduirait *ipso facto* à classer : 1° dans le genre *Peridinium* tous les *Deflandrea* et *Wetzeliella* de même tabulation; 2° dans le genre *Gymnodinium*, la plupart des *Scriniodinium*; 3° dans le genre *Gonyaulax*, tous les *Gonyaulax* fossiles (avec ou sans archéopyle), les *Ctenidinium*, *Lithodinia* et autres genres de même type tabulaire. Illogique, cette solution serait aussi fort peu pratique.

Au contraire, l'adoption d'un système particulier, jusqu'au niveau des familles, présente de multiples avantages. Mais il entraîne (réponse à la question 2), l'adoption de *critères particuliers* dans l'acception des taxons, aux niveaux de l'espèce, du genre et de la famille.

Les critères morphologiques particuliers valables pour les Dinoflagellés fossiles (forme, situation, fonctionnement de l'archéopyle, capsule, morphologie et disposition des appendices de toute nature) sont liés à ces stades éteints (ou presque ?) : ils n'intéressent pas, présentement, les néontologistes. C'est sur eux que sont fondés, en fait, la plupart des genres fossiles et la logique commande d'entériner cette pratique.

C'est pourquoi, à titre d'exemple, je place dans le genre *Gonyaulacysta* nov. gen. (générotype : *Gonyaulax jurassica* Defl. 1938) toutes les espèces fossiles à tabulation de *Gonyaulax* représentées par des thèques à côtes saillantes plus ou moins ornementées (pectinées, épineuses, denticulées etc.) munies d'un archéopyle (3e plaque prééquatoriale). Ce genre entre dans la famille (actuelle) des *Gonyaulacaceæ* Lind., avec les genres *Rhynchodiniopsis* Defl., *Lithodinia* Eis., *Ctenidodinium* Defl., *Leptodinium* Klem., *Pluriarvalium* Sarj. Il n'y a, en effet, aucune raison d'ordre morphologique pour placer l'un ou l'autre de ces genres dans une famille spéciale. Il en va différemment pour les *Deflandreaceæ*, comme aussi pour les ex-Hystrichosphères maintenant classées dans les trois familles *Hystrichosphæraceæ* (O. We.) Evitt, *Hystrichosphæridiaceæ* Evitt et *Areoligeraceæ* Evitt. Leurs attributs morphologiques communs rendent leur groupage pratique, bien qu'on pressente leurs affinités avec diverses familles actuelles.

Ceci m'amène (réponse à la question 3) à conclure au rejet de taxons spéciaux de hiérarchie supérieure à la famille. Il n'y a absolument pas lieu de créer des Ordres nouveaux pour les Dinoflagellés fossiles, au moins dans l'état actuel de nos connaissances. Nous devons, en effet, les classer dans un système hybride, mi-morphologique (pratique et logique) et mi-naturel (à tendances phylogéniques, néontologiques).

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) *Micropaleontology*, 7, 1961, p. 385-420, 9 planches; *Proc. Nat. Acad. Sc.*, New York, 49, 1963, p. 158-164 et 298-302, 4 figures.

(2) *Evittodinium* nov. gen. Test avec un corps interne. Épithèque à une corne, hypothèque à deux cornes; zone cingulaire (équatoriale) ornée d'apophyses peu élevées. Générotype : *E. giselæ* n. sp. Caractères du genre. Apophyses légèrement déprimées transversalement, correspondant apparemment aux plaques cingulaires. Archéotype indistinct, peut-être en rapport avec la structure (? tubulaire) médiane du flanc droit de l'épithèque (*fig.* 1 à 5). Longueur : 77 μ; largeur : 47 μ. Sénonien, Silex, Solifluxion Riss de Gosnay, Pas-de-Calais, Holotype CB 25.

(3) *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 112, 1961, p. 281-324.

(4) in P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, I (1), p. 391.

(5) *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 139, 1961, p. 1461-1462.

(6) *Osnovy Paleontologii*, 1963, p. 171-186.

(7) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 687; *Trav. Stat. Zool. Wimereux*, 13, 1938, p. 147-200, 10 figures, 7 planches.

(8) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 966.

(9) *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 9, 1957, p. 408-410, 1 figure.

(10) *in litt.* 8 mai 1962.

(11) *Norsk Polarinstitutt, Årbok* 1962, Oslo, 1963, p. 55-67.

(12) *Cf.* T. Braarud, *Nytt. Mag. f. Bot.*, 6, 1957, p. 39-41; T. Braarud et I. Pappas, *Norske Vid. Akad.*, Oslo, no 2, 1951, 23 pages; E. Nordli, *Nytt. Mag. f. Nat.*, B, 88, 1951, p. 207-212.

(13) *Rés. Camp. Scient. Monaco*, 82, 1931, p. 104, *pl.* 3, f. 19a-b.

(14) *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, série B, 1917, p. 114-122, 3 planches; *Arch. Hydrob. et Ichthyol.*, Varsovie, 3, 1928, p. 153-278, 14 planches.

(15) *Fichier Micropal.*, série 11, *Arch. orig. Centre Docum. C. N. R. S.*, 383, 1962, p. I-V et fiches 1751-1947.

(Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la réanimation nitrique sur l'infrastructure plastidiale de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger*. Note (*) de M[lle] **Marcelle Lefort** et M. **Robert Bourdu**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'apport de nitrates dans le milieu de culture de plantes développées en carence nitrique provoque une rapide multiplication des systèmes membranaires au niveau des structures cellulaires. De plus, cette réanimation induit l'évolution d'organites dans des cellules dont la différenciation avait été arrêtée par la carence azotée.

Des plants de *Bryophyllum Daigremontianum* en aquiculture sur milieu synthétique sans nitrates ont une croissance très ralentie. Les feuilles deviennent sénescentes avant que leur croissance ne soit totalement achevée et subissent une abscission précoce, de telle sorte que les plantes carencées en azote ne possèdent que trois ou quatre niveaux de feuilles.

Dans les très jeunes feuilles encore proches du méristème apical, longues de 10 mm environ (soit le quart de la taille adulte), les chloroplastes apparaissent comme des éléments juvéniles de 4 μ de diamètre formés d'une matrice granuleuse où se développent des granums et des lamelles intergranaires encore rares. L'amidon fait généralement défaut. Ces chloroplastes sont tout à fait comparables à de jeunes plastes en cours de différenciation (*fig.* 1). La carence nitrique paraît, à ce stade, sans effet.

Par contre, les feuilles de niveau intermédiaire dont la longueur est égale à la moitié de celle des feuilles adultes, possèdent des chloroplastes très différents de ceux qu'on observe dans les feuilles de plantes non carencées. Le plus souvent dépourvus de membrane plastidiale, ils possèdent de grosses inclusions d'amidon qui écrasent un système lamellaire extrêmement réduit (*fig.* 2).

La teneur en chlorophylle de ces chloroplastes est de 2 à 4 μg par milligramme de chloroplastes secs; elle est dix fois plus élevée pour les feuilles de niveau identique de plantes cultivées sur milieu complet servant de témoin. Par ailleurs, le rapport de la chlorophylle totale à l'azote protéique dans ces mêmes fractions chloroplastiques est de l'ordre de 0,1 à 0,2, tandis qu'il atteint 0,5 à 0,6 chez les témoins ([1]). Dans les feuilles plus agées, les chloroplastes paraissent subir une dégénérescence qui désorganise le système lamellaire et détruit l'amidon (*fig.* 3).

La présente Note décrit les effets de la réanimation nitrique sur l'infrastructure des cellules foliaires.

L'examen a porté sur des feuilles d'âges différents et pour des plantes cultivées sous des conditions d'alternance journalière de lumière et d'obscurité ou maintenues avant la fixation 24 ou 48 h à l'obscurité.

Dans le mésophylle des feuilles dont la taille est environ la moitié de celle des feuilles adultes, après 8 jours de réanimation sur nitrates à la lumière, les chloroplastes paraissent de deux types. Les uns de 8 à 10 μ ont une structure lamellaire simplifiée avec de grosses inclusions d'amidon; ils n'ont pas de membranes et apparaissent sur les électromicrographies analogues aux chloroplastes des feuilles de même taille des plantes carencées (*fig.* 2). L'apport d'azote ne semble pas les avoir modifiés. Dans le mésophylle, on rencontre d'autres éléments plastidiaux de 3 sur 1,5μ, lenticulaires, à organisation lamellaire peu développée, mais qui possèdent cependant des granums et des lamelles intergranaires longues et flexueuses, souvent en liaison avec le feuillet interne de la membrane plastidiale (*fig.* 4). Nous ne pouvons pas encore préciser la répartition de ces deux types de plastes à l'intérieur du mésophylle.

Pour des plantes maintenues à l'obscurité avant la fixation, on remarque au niveau de toutes les structures cellulaires une prolifération importante des systèmes membranaires. Ainsi, la membrane nucléaire émet vers le cytoplasme de nombreuses évaginations qui peuvent envelopper les autres organites ou se replier sur soi-même et former une quadruple membrane (*fig.* 5).

Cette prolifération des systèmes membranaires, par l'effet de la réanimation, est perceptible aussi au niveau des chloroplastes. Le feuillet interne de la membrane plastidiale émet des digitations qui se transforment en lamelles intergranaires et en disques de granums sans que les liens soient rompus, donnant au système lamellaire plastidial un aspect festonné caractéristique (*fig.* 6). Il apparaît souvent, à ce stade, entre les deux feuillets de la membrane du plaste des vésicules de taille variable (Ve, *fig.* 6)

EXPLICATION DES FIGURES.

Fixation : permanganate de potassium. Inclusion : Épon.

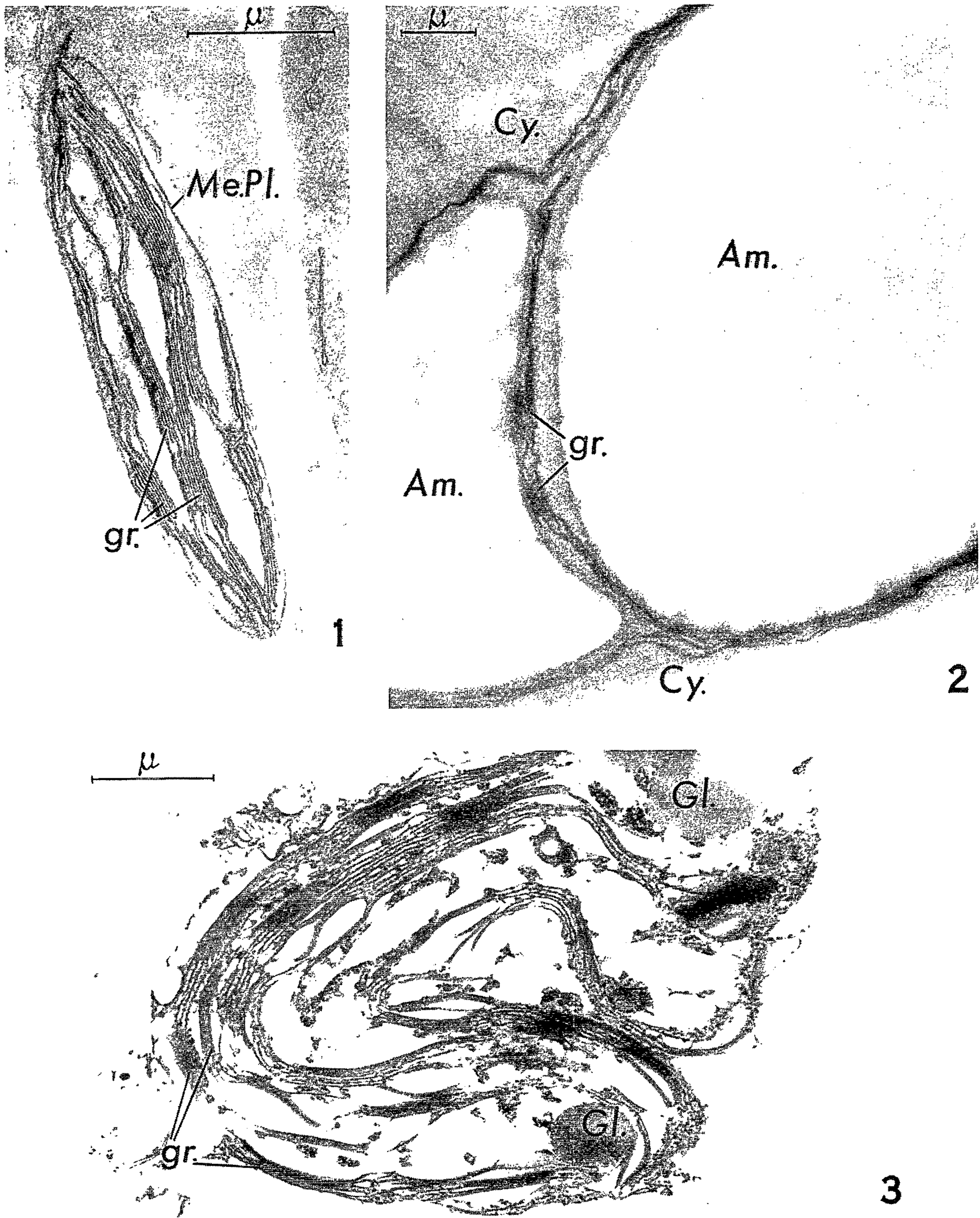
Fig. 1 (G × 24 000). — Plante carencée en nitrates. Chloroplaste juvénile dans une très jeune feuille avec un système lamellaire bien différencié en lamelles intergranaires et granums (*gr.*). Alimentée par les feuilles de niveaux inférieurs, cette feuille possède des chloroplastes non modifiés par la carence nitrique.

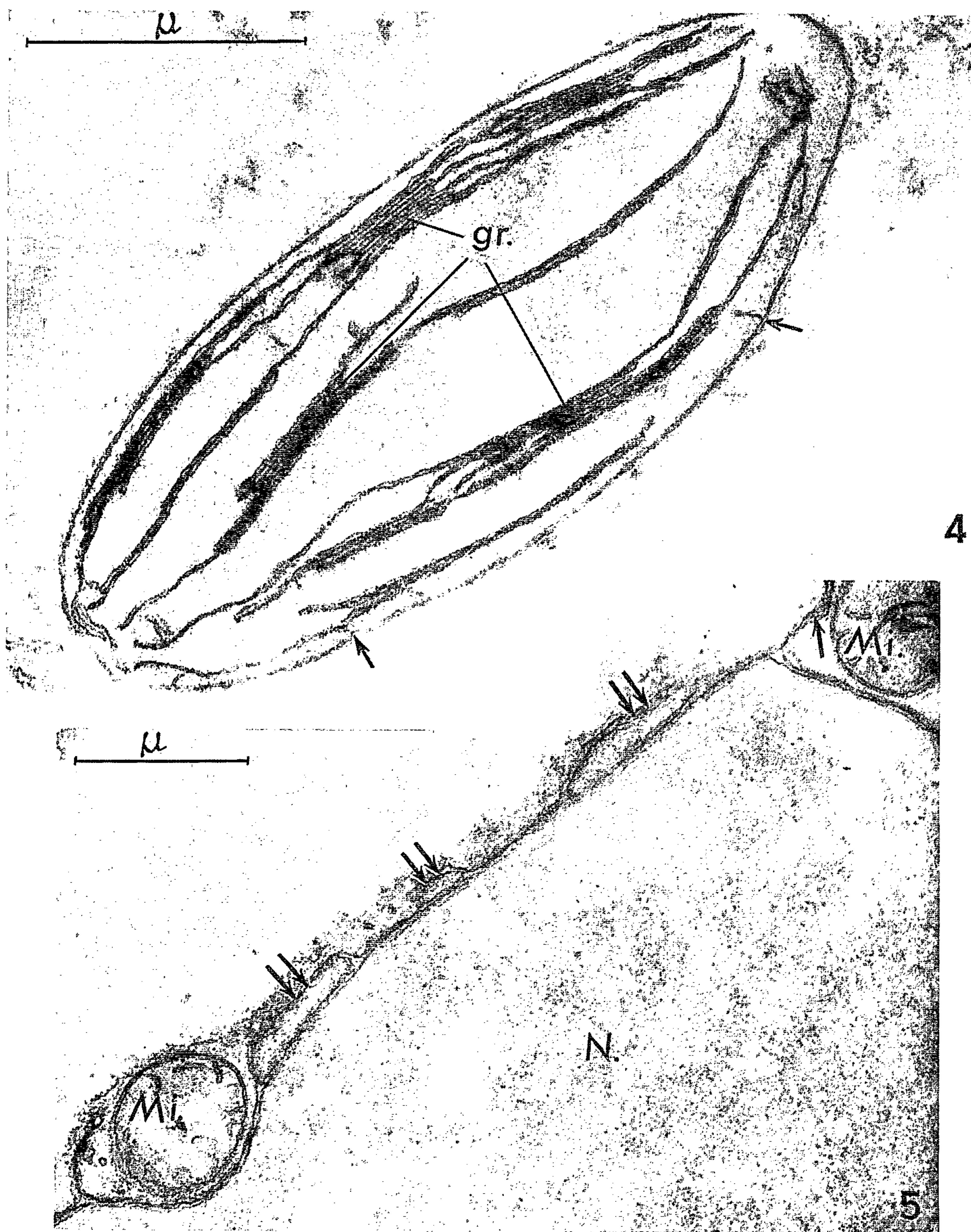
Fig. 2 (G × 12 000). — Plante carencée, feuille de niveau intermédiaire. Chloroplaste volumineux constitué de gros grains d'amidon (*Am.*) et d'un réseau lamellaire réduit où se distinguent encore quelques granums (*gr.*). La membrane plastidiale fait défaut.

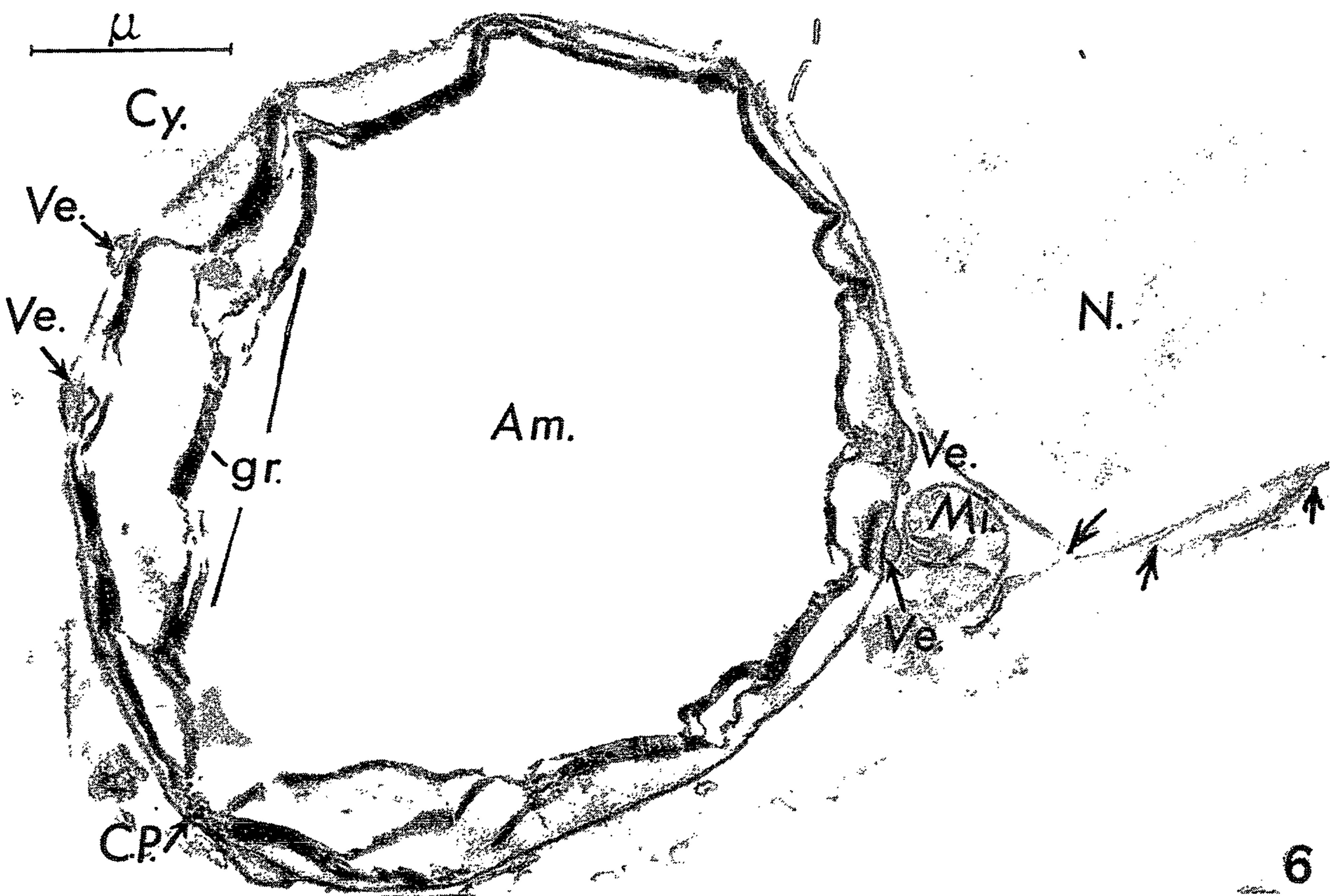
Fig. 3 (G × 20 000). — Plante carencée, feuille de niveau inférieur. Chloroplaste en voie de dégénérescence. Absence de membrane, gonflement et lyse des membranes granaires, l'amidon a fait place à des globules osmiophiles (*gl.*) probablement lipidiques.

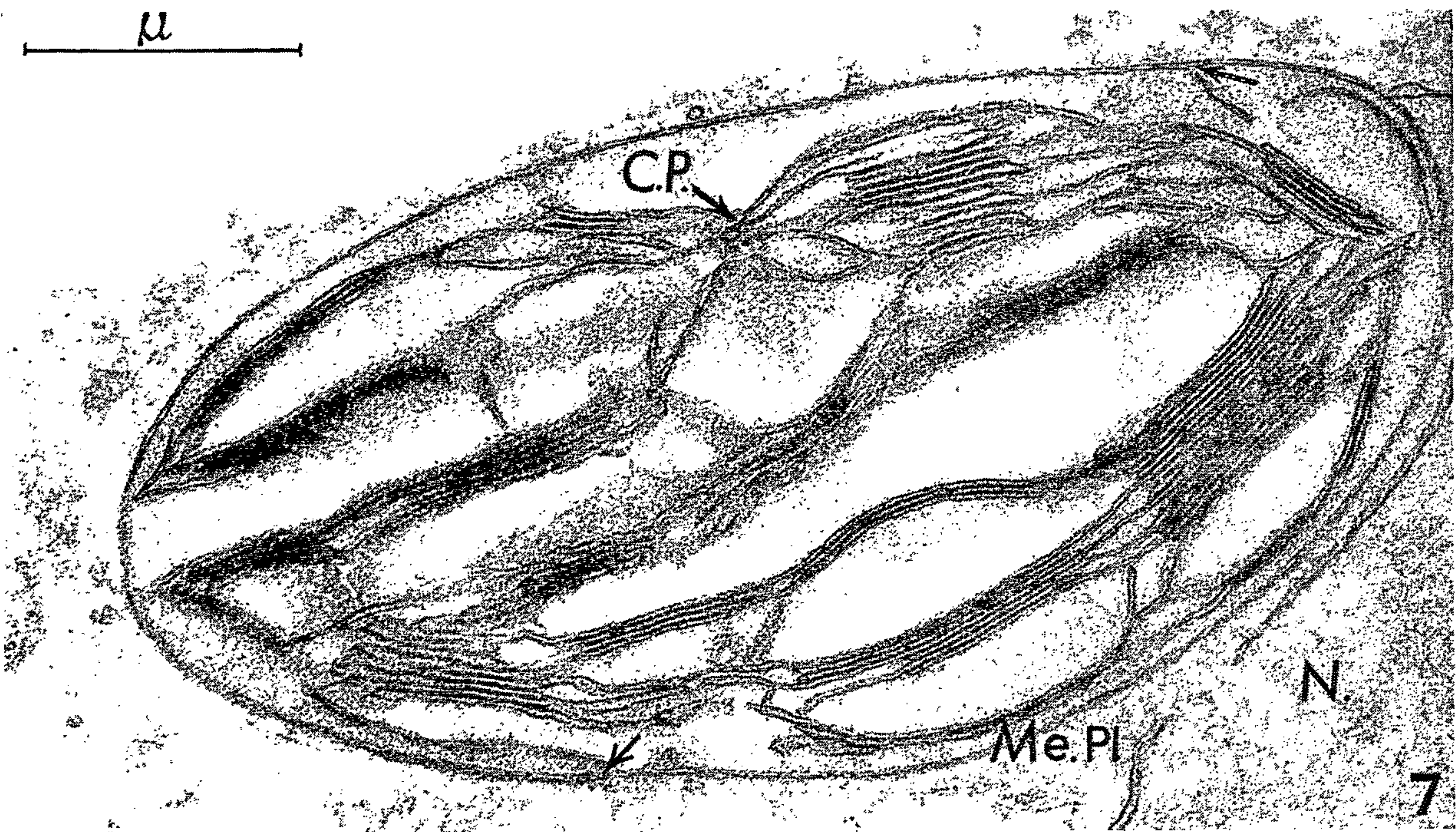
Fig. 4 (G × 45 000). — Plante réanimée 8 jours sur milieu complet en nitrates. Lumière. Chloroplastes de type juvénile dans le mésophylle des feuilles de niveau intermédiaire. (Le deuxième type de chloroplaste trouvé dans ces feuilles correspond à la figure 2.)

Fig. 5 (G × 28 000). — Prolifération membranaire au niveau du noyau. Les flèches doubles indiquent les dédoublements de la membrane nucléaire, les flèches simples les évaginations vers le cytoplasme.


μ
Me.Pl.
gr.
1
μ
Cy.
Am.
gr.
Am.
Cy.
2
μ
Gl.
Gl.
gr.
3


μ
gr.
4
μ
Mi.
Mi.
N.
5


μ
Cy.
Ve.
Ve.
gr.
Am.
N.
Ve.
Mi.
Ve.
C.P.
6


μ
C.P.
N.
Me.Pl
7

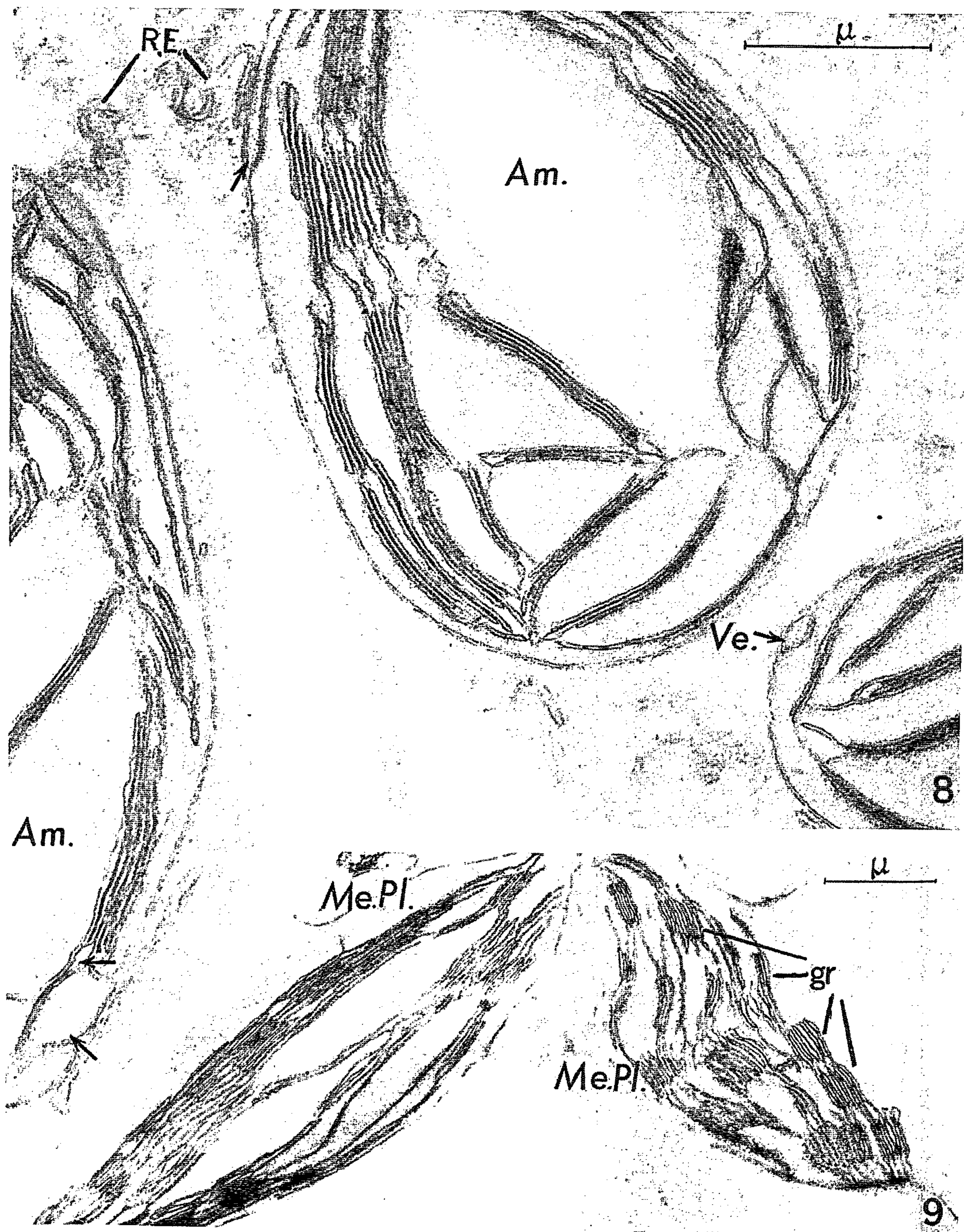

R.E.
μ
Am.
Ve.
8
Am.
Me.Pl.
μ
gr
Me.Pl.
9

Fig. 6 (G × 24 000). — Plante réanimée 8 jours sur milieu complet en nitrates. 24 h. Obscurité. Formation de vésicules (*Ve.*) à partir de la membrane plastidiale qui émet aussi vers l'intérieur de nombreuses digitations. En (*C. P.*) petit centre prolamellaire de vésicules. On voit encore sur cette image les évaginations membranaires du noyau.

Fig. 7 (G × 30 000). — Plante réanimée 8 jours sur milieu complet en nitrates. 48 h. Obscurité. Malgré le degré déjà avancé de la différenciation lamellaire du chloroplaste, on observe de nombreuses lamelles doubles (flèches), formées à partir de la membrane. (*C. P.*) : amas de vésicules qui correspond au centre prolamellaire des chloroplastes étiolés et témoin d'une intense synthèse protéique parallèlement à un bloquage de la conversion de la protochlorophyllide en chlorophylle.

Fig. 8 (G × 30 000). — Plante réanimée 8 jours sur milieu complet en nitrates. 48 h. Obscurité. Chloroplastes avec système lamellaire en cours d'édification.

Fig. 9 (G × 18 000). — Feuille de la même plante, mais d'un niveau inférieur où la réanimation nitrique n'a pu que retarder le processus de la dégénérescence des plastes devenue, à ce niveau, irréversible (*Me. Pl.*) : membrane du plaste qui s'exfolie.

constituées d'une substance semblable à la matrice du chloroplaste. Enfin, les chloroplastes de ces plantes maintenues à l'obscurité possèdent souvent des amas de vésicules ou de tubes courts analogues au centre plastidial des chloroplastes étiolés (C. P., *fig.* 7). Cette structure se rencontre régulièrement dans les chloroplastes des plantes soumises à la réanimation et à l'obscurité depuis 48 h (*fig.* 8).

Ainsi, la remise sur milieu synthétique complet de plantes carencées paraît avoir une action différente selon l'âge des feuilles.

Peu efficace au niveau des très jeunes feuilles proches du méristème apical qui, chez les plantes carencées, restent alimentées en nitrates par les feuilles des niveaux inférieurs, l'action est nulle sur les feuilles adultes où les phénomènes dus à la carence sont devenus irréversibles (*fig.* 9). L'apport de nitrates après une longue carence nitrique paraît avoir, par contre, un effet remarquable sur les feuilles de niveau intermédiaire encore en cours de croissance.

La réanimation semble induire une importante synthèse lipoprotéique qui se traduit dans les cellules foliaires par une édification rapide des structures membranaires. Dans les plastes encore juvéniles, il y a formation intense de lamelles permettant à ces organites d'acquérir rapidement les propriétés structurales et fonctionnelles des plastes adultes des plantes normales.

Pour les plantes maintenues un jour ou deux à l'obscurité, la transformation de la protochlorophyllide en chlorophylle étant bloquée, tandis que les synthèses protéiques intensifiées par la réanimation peuvent se poursuivre, nous observons, comme dans les plantes étiolées, la formation de centres plastidiaux.

Enfin, au niveau des feuilles qui, chez les plantes carencées, ne possèdent que des chloroplastes bourrés de grains d'amidon et pourvus d'un système lamellaire rudimentaire, l'apport de nitrates aurait permis le dévelop-

pement d'une lignée de plastes encore juvéniles qui permettront à la feuille de récupérer rapidement ses fonctions photosynthétiques.

La réanimation sur milieu nutritif complet avec nitrates de plants de *Bryophyllum Daigremontianum* carencés depuis le bouturage, semble donc jouer le rôle d'un inducteur actif de différenciation non seulement pour des zones juvéniles de la plante, mais aussi, et ceci apparaît tout à fait original, au niveau de cellules ou de structures dont la différenciation avait été ralentie ou arrêtée.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(1) Les chloroplastes ont été isolés en milieu non aqueux dans des gradients de densités constitués par des mélanges d'hexane et de tétrachlorure de carbone.

(*Institut de Botanique*
et *Laboratoire de Physiologie végétale*
de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Crassulacées. Développement de l'embryon chez le* Sedum spectabile *Boreau.* Note (*) de

Mlle **Jacqueline Fétré** et M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse du *Sedum spectabile* confirme l'homogénéité fondamentale du développement chez les Crassulacées. Par contre, les variations observées dans la morphogenèse du suspenseur sont assez importantes pour envisager la définition de types secondaires.

Quatre espèces de Crassulacées sur les 3 000 décrites dans la famille, ont fait jusqu'à présent l'objet d'une étude embryologique complète. R. Souèges pour le *Sedum acre* L. (1), P. Crété pour le *Cotyledon Umbilicus* L. (2), A. Lebègue pour le *Sedum dasyphyllum* L. (3) et, plus récemment, J. Fétré et A. Lebègue pour le *Kalanchoë verticillata* Jacq. (4), ont démontré que les lois du développement y sont régulières et constantes. Par contre, de notables variations s'observent au niveau de l'hypophyse, différenciée plus ou moins tardivement, du suspenseur et de l'haustorium mycropylaire. En particulier, chez les deux *Sedum* étudiés, la cellule inférieure de la tétrade seconde engendre par divisions cruciales un massif paucicellulaire, tandis que le *Cotyledon* et le *Kalanchoë* ne présentent à ce niveau qu'un très court filet suspenseur obtenu par divisions verticales. Seules des observations nombreuses portant sur des genres et des espèces différents permettront de déterminer la constance et l'ampleur de ces variations et de les utiliser éventuellement pour la classification, comme l'avait tenté J. Mauritzon en 1933, en se basant principalement sur les caractères du nucelle et de l'endosperme (5).

Chez le *Sedum spectabile*, le premier cloisonnement horizontal du zygote fournit un blastomère supérieur *ca*, à cytoplasme dense et peu vacuolisé, qui engendre la totalité du corps embryonnaire et la majeure partie du suspenseur. La première division transversale de *ca* donne deux éléments *cc* et *cd* (*fig.* 2 et 3). Ce dernier se partage en deux cellules superposées *m* et *ci* par une paroi horizontale, tandis qu'un cloisonnement vertical s'établit dans le blastomère supérieur *cc* (*fig.* 4 et 5). Il s'édifie ainsi une tétrade seconde en T de la catégorie A_1.

Des quadrants (*fig.* 8), puis des octants (*fig.* 9 et 10), se forment à partir du blastomère *cc* qui donne le corps embryonnaire *sensu stricto*. Le dermatogène s'individualise d'abord dans les quadrants inférieurs (*fig.* 10 et 11). Dans l'étage *l'* des mitoses périclines séparent le périblème et le plérome. Des cloisons verticales sous-épidermiques délimitent ultérieurement, au niveau de l'étage *l*, les initiales des méristèmes cotylédonaires et celles des éléments qui sont à l'origine du point végétatif (*fig.* 16 à 27).

La cellule *m* donne deux blastomères superposés *f* et *d*. L'élément *d* se convertit directement en une cellule hypophysaire : un cloisonnement en verre de montre y sépare la cellule mère des initiales de position de l'écorce au sommet radiculaire des éléments qui sont à l'origine de la partie centrale de la coiffe (*fig.* 10). Exceptionnellement, l'hypophyse peut n'être différenciée qu'à la génération suivante (*fig.* 18). On remarque parfois que les

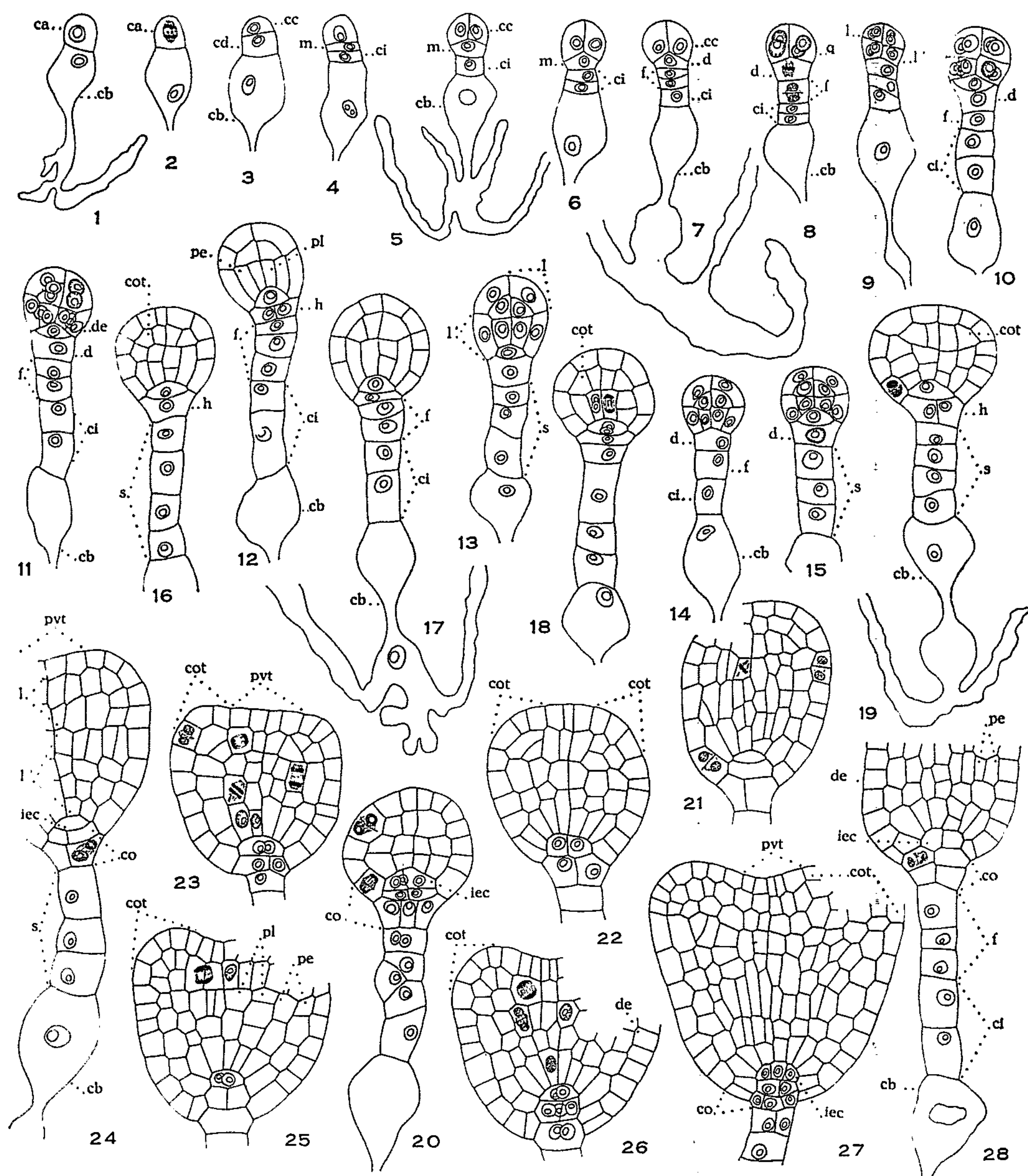


Fig. 1 à 28. — *Sedum spectabile* Boreau. — Embryogénie : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *q*, quadrant; *l* et *l'*, octants supérieur et inférieur; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon; *m* et *ci*, cellules filles de *cd*; *d* et *f*, cellules filles de *m*; *h*, hypophyse; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *s*, suspenseur (G × 260).

initiales de l'écorce sont disposées en deux étages cellulaires (*fig.* 24). L'élément *f* se subdivise horizontalement une ou deux fois (*fig.* 7, 8 et 28).

En règle générale, le blastomère *ci* ne donne que deux cellules superposées (*fig.* 6 et 8); on n'observe donc pas, chez le *Sedum spectabile*, le massif cellulaire que présentent les autres *Sedum* jusqu'alors étudiés. L'hypophyse n'est ainsi reliée à la cellule basale haustoriale que par un suspenseur composé d'une file de quatre ou cinq éléments. Nous avons figuré, en 20, un embryon anormal où l'on remarque des cloisonnements accidentels à direction verticale et oblique des éléments issus de *f*, engendrant un suspenseur plus massif.

Dès son individualisation, la cellule basale *cb* du proembryon bicellulaire s'hypertrophie rapidement en une vésicule haustoriale (*fig.* 1). Son extrémité distale s'insinue, par le micropyle, jusqu'au niveau du tégument externe et, d'un renflement ampullaire, émet plusieurs longs suçoirs. Son noyau gagne parfois la dilatation, mais il n'a jamais été rencontré dans les suçoirs.

Ainsi, l'embryogenèse du *Sedum spectabile* confirme l'homogénéité embryologique des Crassulacées en ce qui concerne les lois fondamentales du développement : les quelques espèces jusqu'ici étudiées peuvent être rangées dans la deuxième période et le neuvième groupe du Système embryonomique ([6]). Par contre, des variations s'observent dans la morphogenèse des régions suspensoriales. La cellule hypophysaire est fille du blastomère *cd* chez le *Sedum dasyphyllum.* Elle en est petite-fille chez le *Sedum acre* et le *Kalanchoë verticillata.* Chez le *Sedum spectabile*, qui a fait l'objet de notre étude, elle est également individualisée à partir de *cd* à la deuxième génération et parfois elle appartient à la suivante.

La destinée des cellules basilaires de la tétrade seconde fournit des éléments de comparaison remarquables. Le *Sedum acre* et le *Sedum dasyphyllum* ne présentent qu'un suspenseur très court et trapu, en raison de la segmentation cruciale dans le plan horizontal de la cellule *ci* et de sa légère hypertrophie, et par suite du cloisonnement transversal parfois concomitant du blastomère sus-jacent *f.* A l'inverse, le *Sedum spectabile* ne possède qu'un suspenseur grêle et unisérié de quelques éléments, *ci* ne s'étant divisé qu'une fois dans le sens vertical et n'offrant aucune trace d'hypertrophie. Ces variations sont assez nettes et constantes pour séparer les unes des autres les différentes espèces et définir des types secondaires. Dès maintenant, il apparaît difficile de conserver au genre *Sedum* ses limites actuelles, le *Sedum spectabile* se montrant, du point de vue embryologique, plus proche du *Kalanchoë verticillata* que du *Sedum acre* ou du *Sedum dasyphyllum.*

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 521; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 74, 1927, p. 234 et 83, 1936, p. 13 et 317.

([2]) P. Crété, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1311 et 1454.
([3]) A. Lebègue, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1265.
([4]) J. Fétré et A. Lebègue, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1462.
([5]) J. Mauritzon, *Studien über die Embryologie der Familien* Crassulaceæ *und* Saxifragaceæ, Lund, 1933.
([6]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification, Essai d'un Système embryogénique*, Hermann, Paris, 1939.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Lille, Laboratoire de Botanique du Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dégradation auxines-oxydasique de l'acide 5-hydroxy-β-indolylacétique*. Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

On connaît relativement peu de travaux où il est discuté de la spécificité des réactions auxines-oxydasiques ([1]). L'activité des enzymes qui contrôlent le métabolisme auxinique est le plus souvent définie ([2]) par la dégradation d'un substrat toujours le même : l'acide β-indolylacétique (ABIA).

Tang et Bonner ([3]) montrent que des auxines-oxydases de *Pisum* n'attaquent que l'ABIA et sont notamment sans effet sur l'acide β-indolylpropionique (ABIP), sur l'acide β-indolylcarboxylique et sur l'acide β-indolylbutyrique (ABIB). Wagenknecht et Burris ([4]) par contre, observent que l'ABIP et l'ABIB sont dégradés par des auxines-oxydases extraites des racines du *Phaseolus*. Pour Ray et Thimann ([5]), les auxines-oxydases de l'*Omphalia* sont sans action sur l'ABIP et l'ABIB, mais détruisent rapidement l'acide β-indolylisobutyrique et lentement l'acide 5-hydroxy-β-indolylacétique (5-OH ABIA) et l'acide 7-hydroxy-β-indolylacétique.

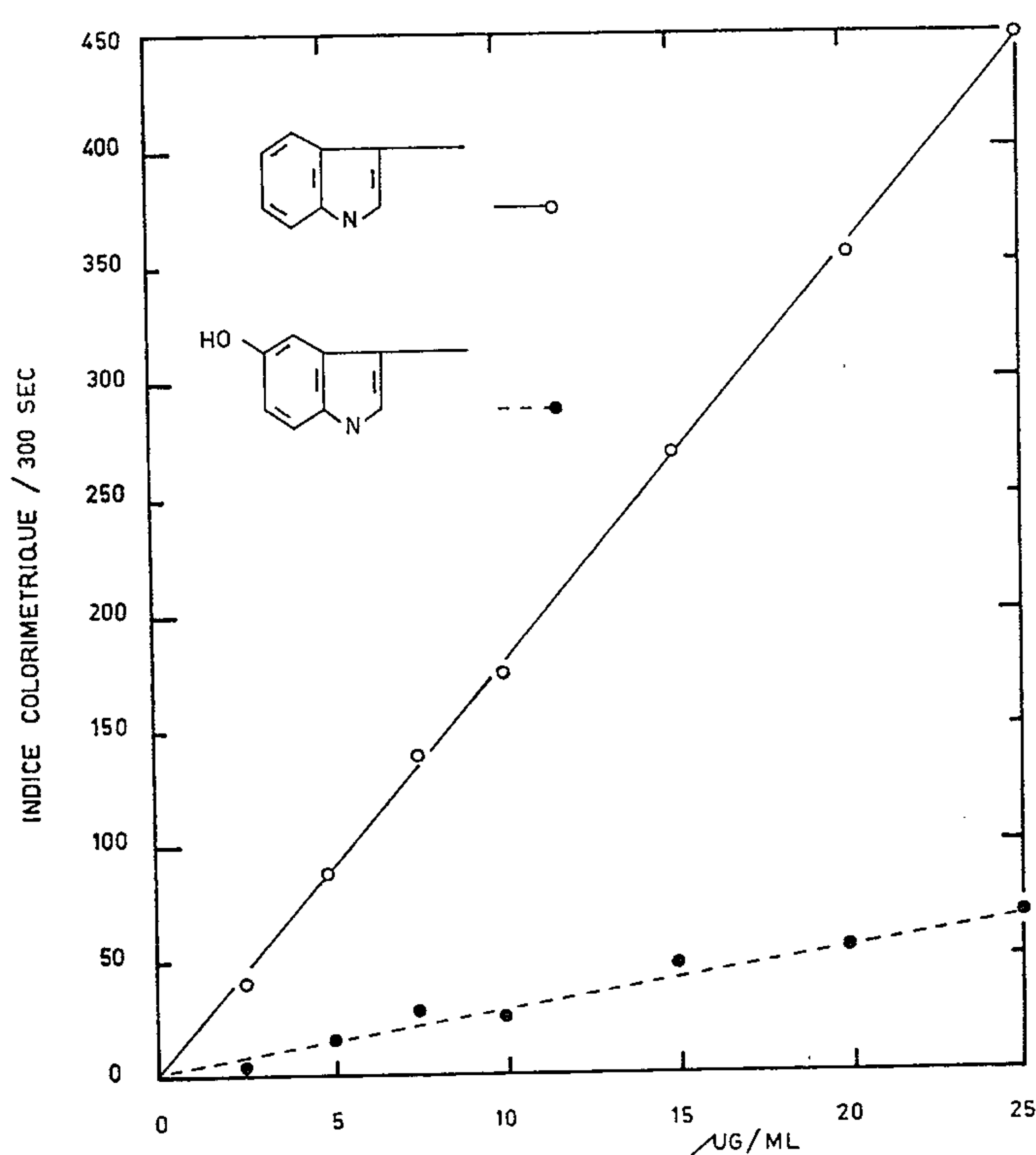


Fig. 1. — Dosage colorimétrique de l'ABIA et du 5-OH ABIA. Réactif : 3 ml, $FeCl_3$-$6H_2O$ 1,5 M; 60 ml, H_2SO_4 (P. M. 98,08); 100 ml, H_2O (bidist. et déion.). Colorimètre Klett-Summerson : 535 ± 35 mμ.

Nous nous proposons dans ce travail d'étudier l'action des auxines-oxydases préparées à partir des racines du *Lens culinaris* sur la 5-OH ABIA et de comparer la dégradation de cette substance avec celle de l'ABIA.

Rappelons tout d'abord que ce système enzymatique est relativement très actif lorsqu'on emploie, comme substrat, de l'ABIA [6]. D'autre part, le 5-OH ABIA qui peut être considéré comme un produit de dégradation du tryptophane [7], précurseur de l'ABIA, est un facteur de croissance peu actif [8]. Mentionnons encore que ce 5-OH ABIA inhibe l'allongement du test « racine de *Lens* » environ huit fois moins que l'ABIA à des concentrations de 1.10^{-6} et 1.10^{-5} M et quatre fois moins à 1.10^{-4} M [9].

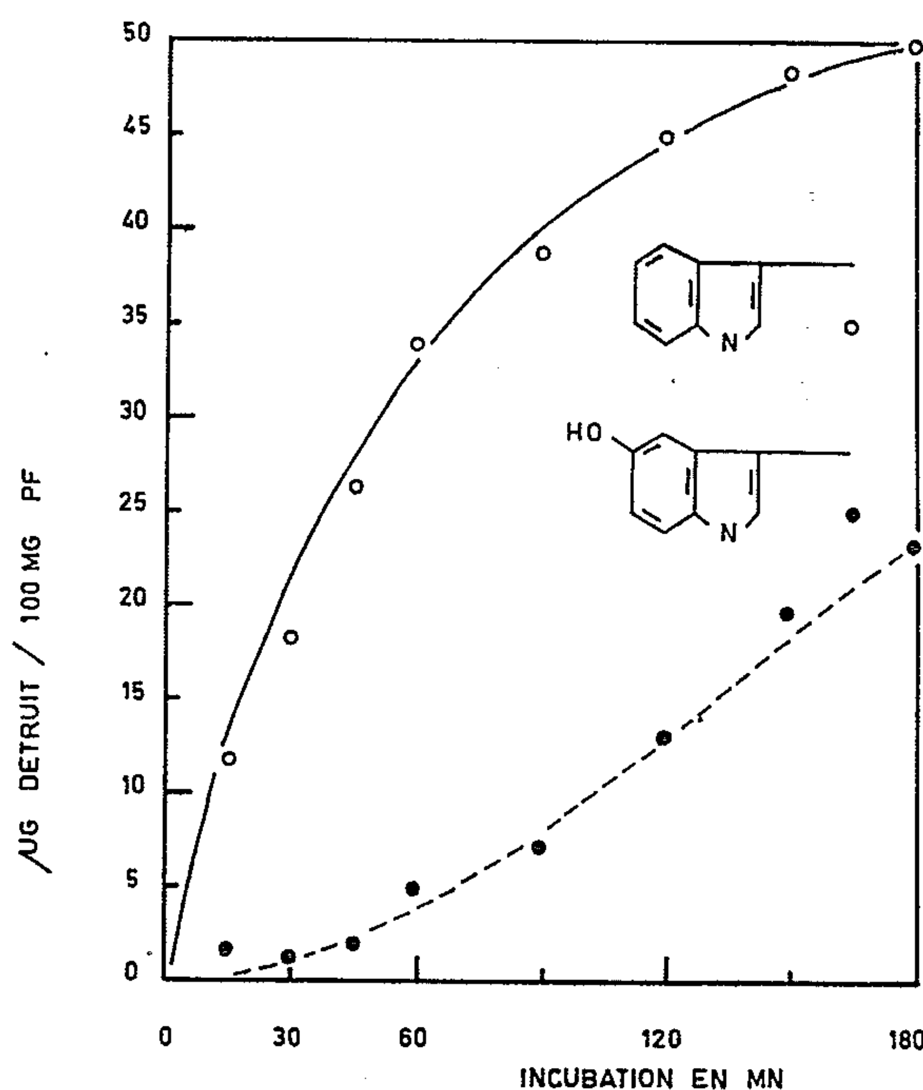


Fig. 2. — Activité auxines-oxydasique (en microgrammes de substrat détruit pour 100 mg de poids frais) en fonction du temps d'incubation (en minutes) et pour deux substrats : l'ABIA et le 5-OH ABIA.

Concentration de l'extrait enzymatique : 5.10^{-1} g/50 ml.

La culture des racines du *Lens*, la préparation des extraits et l'analyse colorimétrique de leur activité ont fait l'objet de publications antérieures [10]. Nous rappellerons seulement que, dans ces essais, nous avons utilisé des extraits correspondant à 5.10^{-1} g de poids frais de pointes (12 mm) de racines (18 mm) pour 50 ml de solution active; ces conditions techniques étant particulièrement favorables à un examen de l'activité enzymatique [11].

Il convient de faire remarquer d'abord que la détection colorimétrique de l'ABIA et du 5-OH ABIA donne pour des concentrations équivalentes et pour un même réactif [12] des résultats différents. La réaction colorée

pour l'ABIA est environ neuf fois plus forte que celle qu'on obtient avec le 5-OH ABIA (*fig.* 1).

L'étude de l'activité auxines-oxydasique comparée, dont les résultats sont donnés dans la figure 2, permet de faire quelques remarques :

1° Quelle que soit la durée d'incubation, la destruction de l'ABIA reste toujours supérieure à celle du 5-OH ABIA.

2° Pour la concentration du système enzymatique employé, on peut déceler une période de latence dans la destruction du 5-OH ABIA qui n'apparaît pas pour la dégradation de l'ABIA.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) A. W. Galston et W. S. Hillman, in *Encyclopedia of plant physiology*, W. Ruhland Ed., Springer Verlag, Berlin, XIV, 1961, p. 647.

(2) P.-E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 301.

(3) Y. W. Tang et J. Bonner, *Biochem. Arch.*, 13, 1947, p. 11.

(4) A. C. Wagenknecht et R. H. Burris, *Biochem. Arch.*, 25, 1950, p. 30.

(5) P. M. Ray et K. V. Thimann, *Biochem. Arch.*, 64, 1956, p. 175.

(6) P.-E. Pilet, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 787.

(7) S. Udenfriend, O. Titus, H. Weissbach et R. E. Peterson, *J. Biol. Chem.*, 219, 1956, p. 335.

(8) K. V. Thimann, *Physiol. Plant.*, 33, 1958, p. 311; J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 105, 1958, p. 482; J. Dubouchet et P.-E. Pilet, *Ann. Physiol. vég.*, 5, 1963, p. 175.

(9) P.-E. Pilet, *Pharm. Acta Helvetiae*, 39, 1964, p. 313.

(10) P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106; P.-E. Pilet et G. Collet, *Méthode d'analyse du catabolisme auxinique*, Ch. Zwahlen, Lausanne, 1962.

(11) P.-E. Pilet et Th. Gaspar, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2322; Th. Gaspar et P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 71, 1964, p. 22.

(12) P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de la kinétine sur un chromatogramme par une nouvelle technique d'essai biologique.* Note (*) de M. **Jean Guern** et Mme **Françoise Trapy**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La levée de dominance entre les frondes formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza* permet, d'une part, de localiser aisément la kinétine sur un chromatogramme et, d'autre part, de suivre la purification de cette substance à partir d'un mélange complexe.

Les deux ébauches de frondes filles des turions de *Spirodela polyrrhiza* se développent simultanément en présence de kinétine dans le milieu de culture ([2]). L'essai de quelques purines substituées a montré que cette réaction de morphogenèse semblait présenter la même spécificité que le test de croissance des tissus de moelle de Tabac, cultivés *in vitro* en présence d'acide 3-indolylacétique. Il a paru alors intéressant de voir dans quelle mesure cette réaction permettrait la détection des substances de type kinétine sur un chromatogramme.

1. *Mise en évidence de la kinétine sur un chromatogramme.* — Un mélange d'adénine et de kinétine a été chromatographié sur papier en utilisant comme solvant développant, soit l'eau distillée, soit le mélange isopropanol-eau (100-20 v/v). Chacun des deux types de chromatographie est réalisé en trois exemplaires; 13 μg d'adénine et 10 μg de kinétine ont été déposés sur chaque tache. Sur la première bande, un réactif des bases puriques constitué par le mélange d'une solution acétonique de bleu de bromophénol et d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ([1]) permet de localiser les taches correspondant respectivement à l'adénine et à la kinétine. La seconde bande est découpée en 20 fractions égales, de la tache de départ au front du solvant. Chaque fraction est éluée par 4 ml d'eau distillée, à chaud. L'absorption des radiations ultraviolettes de longueur d'onde 260 mμ est déterminée pour chacun des éluats. Enfin, la troisième bande est également partagée en 20 fractions; chacune de ces fractions est placée dans une fiole de Fourneau de 125 ml et éluée par 20 ml de milieu de culture. Cent turions sont alors ensemencés dans chaque fiole et exposés à la lumière dans les conditions précédemment décrites ([2]). Après 5 jours de culture, le nombre de turions dont les deux frondes filles se sont développées simultanément, est déterminé pour chacune des fioles; rapportée au nombre total de turions ensemencés dans la fiole, cette valeur représente le pourcentage de levées de dominance. Lorsque les trois chromatogrammes sont développés par l'eau distillée, les résultats obtenus sont ceux de la figure 1; lorsqu'ils sont développés par le mélange isopropanol-eau, les résultats obtenus sont ceux de la figure 2. L'examen de ces deux figures permet de souligner les faits suivants. La séparation

des deux bases puriques est médiocre si l'on utilise le premier solvant; elle est nettement améliorée par l'emploi du mélange isopropanol-eau. Dans les deux cas envisagés, il existe une correspondance étroite entre les fractions contenant la kinétine repérée, soit par son complexe coloré (chromatogramme A, *fig.* 1 et 2), soit par ses propriétés d'absorption des radiations ultraviolettes (chromatogramme B, *fig.* 1 et 2) et les fractions présentant une activité biologique marquée (chromatogramme C, *fig.* 1 et 2). Les frondes obtenues dans le cas de forte stimulation de la levée de dominance présentent une pigmentation caractéristique décrite dans une

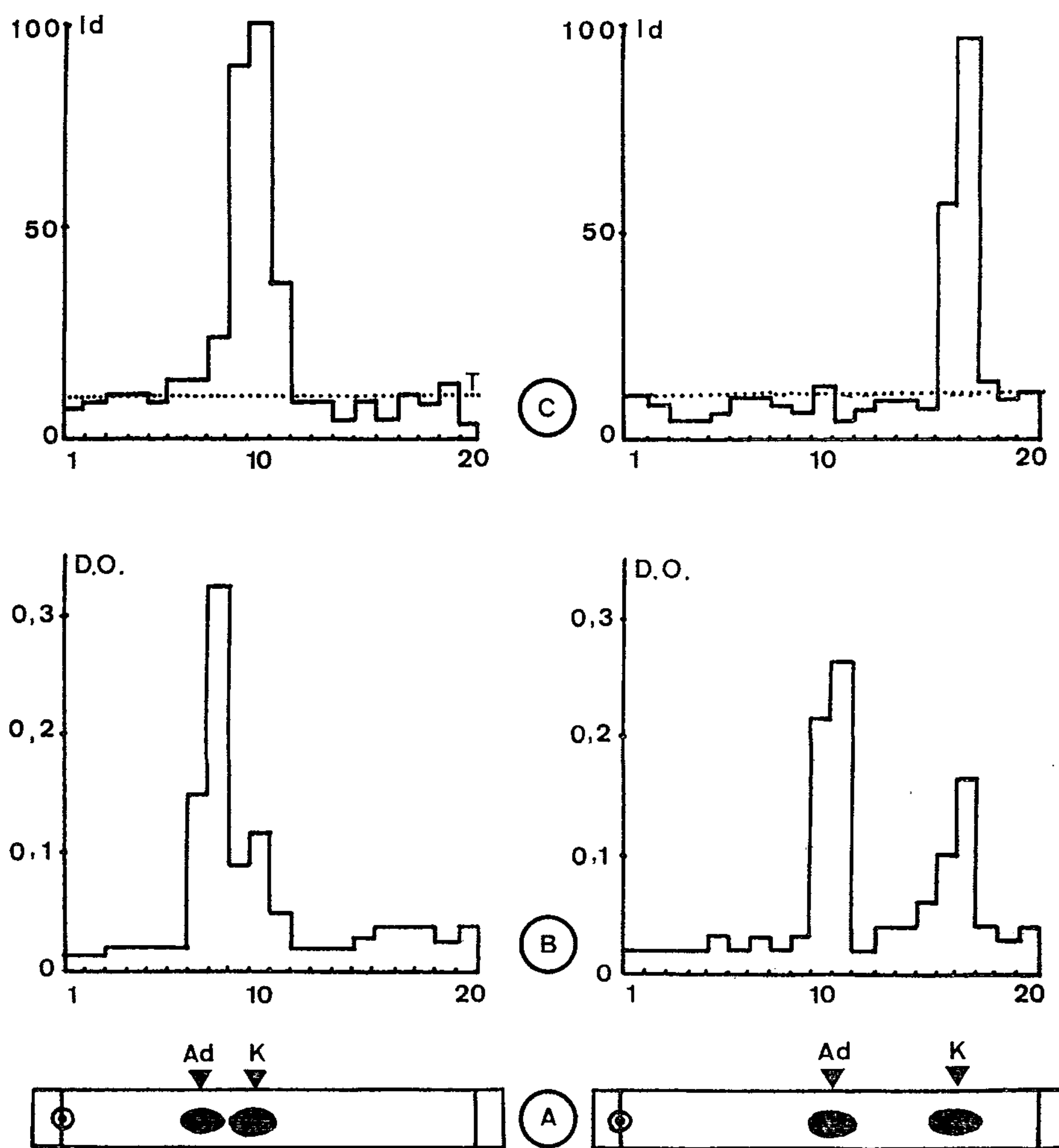


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Détection de l'adénine et de la kinétine sur un chromatogramme par la formation d'un complexe coloré (A), par leurs propriétés d'absorption des radiations de longueur d'onde 260 mμ (B), par leur action sur les corrélations de croissance entre frondes de Lemnacées (C). Le développement des chromatogrammes est fait, soit par l'eau (*fig.* 1), soit par un mélange d'isopropanol et d'eau (*fig.* 2). En ordonnées sont portés, soit les pourcentages de levées de dominance (*ld*), soit les densités optiques à 260 mμ des éluats des diverses fractions (*D. O.*). En abscisses sont portés les numéros des fractions.

précédente Note ([3]). Enfin, les éluats des fractions contenant l'adénine ont une activité biologique nulle, ce qui confirme les résultats précédemment obtenus. La levée de dominance entre les frondes formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza*, peut donc permettre la localisation de la kinétine sur un chromatogramme. Nous allons maintenant donner un exemple d'utilisation de cette technique d'essai biologique en étudiant la purification de la kinétine à partir d'un mélange complexe.

2. *Isolement de la kinétine formée au cours de la réaction de condensation de l'adénine et de l'alcool furfurylique.* — Hall et De Ropp ([4]) étudiant diverses méthodes de synthèse de la kinétine (6-furfuryl-aminopurine)

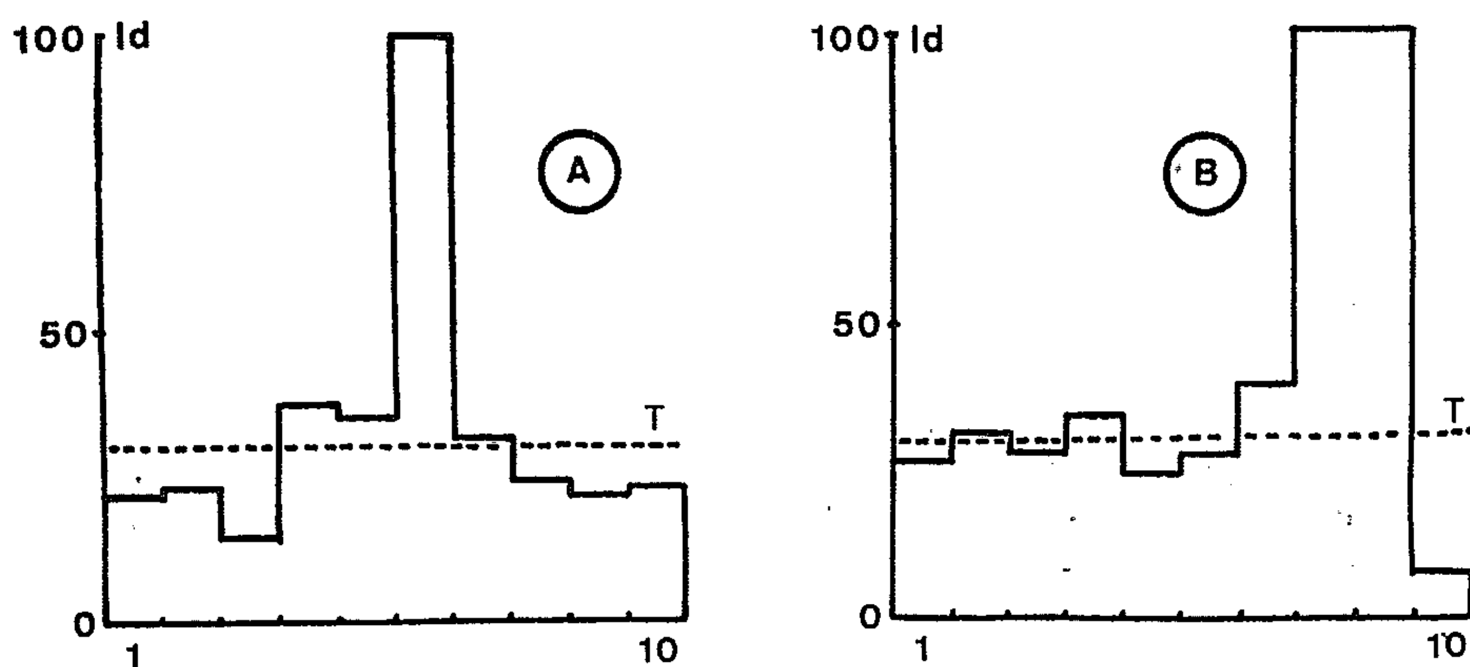


Fig. 3. — Activité biologique après chromatographie des produits de la condensation adénine-alcool furfurylique. Solvants développants : eau (A), mélange isopropanol-eau (B). En ordonnées : pourcentages de levées de dominance (*ld*). En abscisses : numéro des fractions.

ont montré que l'autoclavage en milieu acide d'un mélange d'adénine et d'alcool furfurylique provoque la condensation de ces deux corps pour donner la 6-furfuryl-aminopurine. Le rendement très faible de cette réaction (2 %) oblige à des purifications répétées et complexes pour aboutir à l'isolement de la substance pure. Nous avons réalisé une expérience semblable à celle de ces auteurs en utilisant la technique de caractérisation de la kinétine qui vient d'être décrite. La méthode de synthèse et surtout la méthode de purification adoptées sont différentes de celles utilisées par les auteurs précédents et seront donc rapidement décrites. 10 ml d'une solution de phosphate monopotassique 0,148 M contenant 100 mg d'adénine et 100 mg d'alcool furfurylique sont chauffés à l'ébullition durant 2 h. La solution obtenue est ensuite évaporée à sec, reprise par l'eau distillée et de nouveau évaporée à sec jusqu'à élimination de l'alcool furfurylique en excès. Le résidu sec est alors extrait par l'éther dans un microappareil de Soxhlet durant 3 h. Les produits extraits sont solubilisés dans l'eau, à chaud, puis chromatographiés sur papier en utilisant l'eau comme solvant développant. Chaque chromatogramme est découpé en 10 fractions; l'action d'une partie des éluats de chacune des fractions

sur le pourcentage de levées de dominance est alors déterminée; un exemple des résultats obtenus est fourni par la figure 3 A. Les éluats de la fraction 6, très actifs, sont réunis et concentrés sous vide, puis de nouveau chromatographiés en utilisant cette fois un mélange d'isopropanol et d'eau comme solvant développant. La détermination de l'activité biologique des éluats des diverses fractions de ce chromatogramme donne les résultats de la figure 3 B où l'on voit que l'action stimulatrice de la levée de dominance se trouve localisée dans les fractions 8 et 9. Ce comportement chromatographique et les spectres d'absorption des radiations ultraviolettes des éluats des fractions actives réalisés dans diverses conditions de pH, permettent de conclure que l'activité biologique observée est due à la présence de kinétine qui peut être isolée pratiquement pure à partir de ces éluats.

Conclusions. — La réaction de levée de dominance entre frondes formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza* permet de caractériser aisément la présence de kinétine par son activité biologique. Il serait cependant prématuré de désigner sous le nom de « test » la technique d'essai biologique des substances de type kinétine qui vient d'être décrite. La spécificité, dont certains aspects ont déjà été envisagés [3] et la sensibilité de cette réaction feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) G. BEAUCHESNE, *Thèse*, Paris, 1961.
(2) J. GUERN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3464.
(3) J. GUERN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4329.
(4) R. H. HALL et R. S. DE ROPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6400.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYTOGÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Système d'accumulation des acides aminés chez* Saccharomyces cerevisiæ : *propriétés et contrôle génétique* (1). Note (*) de Mlle **Yolande Surdin**, M. **William Sly**, Mlle **Janine Sire**, Mme **Anne-Marie Bordes** et Mme **Huguette de Robichon-Szulmajster**, présentée par M. Roger Gautheret.

Halvorson et Cohen (2) ont montré qu'il existe chez *S. cerevisiæ* un système assurant l'accumulation des acides aminés. Contrairement à ce qu'on trouve chez *E. coli* (3), les résultats obtenus indiquent que ce système est peu spécifique puisque l'accumulation de la L-phénylalanine est inhibée par des acides aminés aussi différents que la L-valine et la L-méthionine. Nous avons été amenés à reprendre cette étude pour deux raisons :

1° Au cours d'expériences concernant l'étude de la répression des enzymes de la chaîne de biosynthèse de la méthionine et de la thréonine chez *S. cerevisiæ*, les effets de répression obtenus lorsque la méthionine ou la thréonine sont ajoutées seules au milieu de culture sont partiellement supprimés lorsque ces deux acides aminés sont ajoutés ensemble [(4), (5)].

2° Un mutant sélectionné pour sa résistance à l'éthionine a été obtenu, chez lequel la capacité d'accumulation des acides aminés est grandement diminuée.

Afin d'expliquer ces résultats et d'obtenir une comparaison pour l'étude ultérieure de mutants de perméabilité, il apparaissait donc nécessaire de connaître de manière plus approfondie les propriétés générales du système assurant l'accumulation des acides aminés chez *S. cerevisiæ*.

Souches : Souche haploïde 4094-B (α, ad_2, ur_1) et le mutant spontané 4094-B4 sélectionné en milieu liquide par croissance en présence d'éthionine 10^{-2} M.

Cultures : Le milieu de culture contient par litre : extrait de levure Difco, 5 g; peptone, 5 g; glucose, 30 g; adénine, 20 mg. La culture est effectuée à 28°C, en milieu très aéré; les cellules, récoltées en fin de phase exponentielle, sont lavées deux fois à l'eau distillée.

Mesure de l'incorporation des acides aminés. — Afin d'avoir toujours des cellules dans un état physiologique comparable, nous avons tout d'abord déterminé les conditions conduisant à l'épuisement des acides aminés préalablement concentrés dans le « pool » au cours de la croissance. Dans ce but, les cellules ont été remises en suspension dans du glucose à 2 % et agitées à 28°C. Dans ces conditions, la capacité d'accumulation de la L-^{14}C-méthionine et de la L-^{14}C thréonine (1.10^{-4} M) (mesurée selon la méthode décrite ci-dessous), augmente rapidement et atteint un plateau après 3 h. Toutes nos expériences ont donc été effectuées avec des cellules soumises à un jeûne azoté de 3 h à 28°C.

En règle générale, les cellules (4,8 mg poids sec), sous un petit volume, sont ajoutées rapidement à une solution contenant : glucose 0,4 % ; arséniate de sodium (6), 2.10^{-3} M, pH 6,5 et l'acide aminé ^{14}C choisi, et préalablement équilibrée à la température désirée. Après incubation, le mélange est versé sur un filtre Millipore qui est ensuite lavé abondamment à l'eau distillée à 0°C (7). La radioactivité incorporée dans les cellules est mesurée directement sur le filtre.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU SYSTÈME D'ACCUMULATION DES ACIDES AMINÉS CHEZ *S. cerevisiæ*. — Tous les acides aminés peuvent être concentrés par la souche étudiée, toutefois avec des vitesses très différentes. La température optimale de concentration est 37°C et les concentrations intracellulaires peuvent atteindre au moins 10^{-2} M pour chaque acide aminé. Des K_m ont été déterminés pour quelques acides aminés (*voir* tableau I). Les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont en faveur d'un seul système d'accumulation :

1° Comme le montre le tableau I, l'accumulation de la L-méthionine est inhibée par des acides aminés aussi différents que l'arginine, le tryptophane, la valine ou l'acide glutamique. Les inhibitions sont réciproques : la méthionine inhibe la pénétration de la valine et *vice versa*.

TABLEAU I.

Affinités du système d'accumulation des acides aminés chez les souches 4 094-B et le mutant 4 094-B4.

	I. L-^{14}C méthionine 1.10^{-5} M		II. K_m.	
L-^{12}C acides aminés 1.10^{-4} M.	4 094-B.	4 094-B4.	4 094-B.	4 094-B4.
Arginine	95	86	5.10^{-7}	4.10^{-7}
Histidine, lysine	92	85	-	-
Ornithine	77	77	-	-
Tryptophane	78	72	-	-
Alanine	78	75	-	-
Méthionine	77	78	2.10^{-5}	2.10^{-5}
Phénylalanine	75	70	-	-
Valine	62	57	7.10^{-5}	-
Leucine	69	69	5.10^{-5}	-
Isoleucine	59	62	-	-
Sérine	49	53	-	-
Glutamate	54	41	1.10^{-4}	5.10^{-4}
Cystéine	40	40	-	-
Thréonine	47	48	5.10^{-5}	7.10^{-5}
Aspartate	24	14	5.10^{-4}	5.10^{-4}
Cystine	13	28	-	-
Oxyproline	11	29	-	-

I. Inhibition (en %) de l'accumulation de la L-^{14}C méthionine par les acides aminés ^{12}C de forme L, 1.10^{-4} M.

II. K_m pour quelques acides aminés chez les deux souches.

Incubations : 5 mn à 30°C.

2° Le pH optimal (6,0) est identique pour les deux souches et est indépendant de la nature de l'acide aminé concentré. Le système est, par ailleurs, stéréospécifique [les acides aminés D n'inhibent pas la pénétration des formes L ([2]), ([8])]. Il semble donc que ce soit le groupement L-α-acide aminé qui soit reconnu par le système d'accumulation, le reste de la molécule n'étant important que pour les affinités relatives.

3° Chez le mutant 4094-B4, la capacité de concentration est diminuée environ de 10 fois. Comme le montre le tableau I, les K_m et les inhibitions demeurent identiques.

4° On voit dans le tableau II que la capacité d'accumulation que nous appellerons « amino-acides perméase » : AAP/aap, ségrège comme un caractère monogénique; l'allèle sauvage (AAP; perméase = 100) est dominant sur l'allèle muté (aap; perméase = 10). Ce caractère est indépendant des gènes Ad_2/ad_2, Ur_1/ur_1, a/α, et d'un autre gène de résistance à l'éthionine E_{s4}/E_{r4}, également récessif.

TABLEAU II.

Ségrégation des caractères de résistance à l'éthionine ([9]) *et de la capacité d'accumulation des acides aminés* (amino-acide perméase = AAP/aap).

Croisements.	Tétrades totales.	Éthionine 2.10^{-3} M. — Tétrades de type. 2/2.	3/1.	1/3.	4/0.	Amino-acide perméase. — Tétrades de type 2/2.
4 094-B4 (E_{r4}, aap) × 71-1 D (E_{s4}, AAP)...	12	7	5	0	0	12
4 094-B4 (E_{r4}, aap) × 82-1 A (E_{s1}, aap)...	12	12	0	0	0	-

Les croisements, dissections et essais sur milieux gélosés ont été effectués selon les méthodes classiques de l'analyse des tétrades chez la levure ([10]). La mesure de la capacité d'accumulation des acides aminés est décrite dans le texte. Les souches employées pour les croisements ont les génotypes suivants : 71-1 D : ur_1, a, E_{s4}, AAP ; 82-1 A : ur_1, ad_2, a, E_{s1}, aap ; 4 094-B4 : ad_2, ur_1, α, E_{r4}, aap.

5° Le génotype aap détermine une résistance phénotypique à d'autres analogues d'acides aminés, comme on devrait s'y attendre dans le cas d'un système d'accumulation unique pour les acides aminés. On voit (tableau III) que ce n'est pas le cas du second caractère de résistance à l'éthionine (E_{r4}), caractère que n'affecte pas la capacité d'accumulation des acides aminés.

Il est remarquable que ces deux mutations présentent un effet synergique. En effet, chacune confère une résistance à l'éthionine 10^{-3} M, mais les deux mutations réunies entraînent une résistance à l'éthionine 10^{-2} M.

Les propriétés générales du système d'accumulation que nous venons de décrire nous semblent donc en faveur d'un système enzymatique, de type perméase, unique pour tous les acides aminés de forme L.

TABLEAU III.

Croissance comparée de la souche 4 094-B et de différents mutants qui en proviennent en présence de plusieurs analogues d'acides aminés.

		Additions au milieu de base.					
		—	Éthionine		Thiényl alanine	Parafluoro-phényl alanine	Canavanine
Souche.	Génotype.		2.10^{-3} M.	2.10^{-2} M.	5.10^{-3} M.	5.10^{-3} M.	1.10^{-5} M.
4 094-B	E_{S4}, AAP	2,0	∞	∞	∞	∞	∞
4 094-B_4	E_{r4}, aap	2,0	2,2	3,5	5,4	4,0	10,5
82- 1 A	E_{S4}, aap	2,0	10	9,0	3,0	4,0	7,0
82-11 A	E_{r4}, AAP	2,0	12	10	∞	∞	∞

Les souches employées sont celles utilisées pour les croisements du tableau II. Milieu de culture : milieu synthétique contenant adénine et uracile à 20 mg/l.

Les nombres indiquent le temps moyen de génération, en heures, pendant la phase exponentielle de la croissance.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la National Science Foundation (Grant G. 14.856) du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique (Convention 61 FR 063) et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(2) H. O. HALVORSON et G. N. COHEN, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 73.

(3) A. KEPES et G. N. COHEN, *The Bacteria*, 4, 1962, p. 179; Academic Press.

(4) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER et D. CORRIVAUX, *Biochim. Biophys. Acta*, 73, 1963, p. 248.

(5) Y. KARASSEVITCH et H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Biochim. Biophys. Acta*, 73, 1963, p. 414.

(6) L'arséniate de sodium empêche l'incorporation des acides aminés dans les protéines (2) et assure en même temps le pouvoir tampon du mélange.

(7) Nous avons vérifié qu'il n'y a, dans ces conditions, aucune perte des acides aminés accumulés.

(8) D-aspartate, D-glutamate, D-valine, D-leucine, D-phénylalanine.

(9) Les allèles récessifs (caractères minuscules) des couples E_{S4}/E_{r4} et AAP/aap confèrent, pour des raisons différentes, une résistance à l'éthionine 2.10^{-3} M (*voir* tableau III et texte).

(10) C. C. LINDEGREN, *Yeast Genetics*, South. Ill. Univ., Carbondale, 1962.

(Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ANATOMIE. — *Le diencéphale de* Latimeria chalumnæ *Smith* (*Poisson Cœlacanthidé*). Note (*) de MM. **Jacques Millot**, Membre de l'Académie, **Rudolf Nieuwenhuys** et **Jean Anthony.**

Comme chez d'autres Vertébrés inférieurs, le diencéphale de *Latimeria* rappelle dans sa forme générale le tube neural primitif. Une particularité notable le distingue toutefois dès l'abord : l'hypophyse, retenue à la voûte buccale par un long cordon partiellement glandulaire, est fortement déplacée vers l'avant, au point de devenir ventrale, et même rostrale, par rapport au télencéphale. Le décalage se répercute sur les formations du plancher diencéphalique et leurs rapports.

La limite antérieure du diencéphale, marquée par la région préoptique, s'inscrit ici au-dessus du chiasma optique; de même, c'est un *tuberculum posterius* franchement déjeté en avant qui indique, avec la commissure postérieure, le voisinage du mésencéphale.

Les parois latérales épaisses contiennent les divers centres. Un toit épithélial, richement vascularisé, les réunit dorsalement et contribue, aux confins du télencéphale, à la constitution d'un ample *velum transversum*, fortement oblique en arrière. Le plancher consiste en une mince couche de tissu nerveux. Les parois circonscrivent une cavité ventriculaire très large dans sa partie haute, se rétrécissant vers le bas en une simple fente. On y reconnaît les trois sillons classiques longitudinaux partageant le diencéphale, selon Herrick [(1), (2)] et Kuhlenbeck [(3), (4)], en épithalamus (*sulcus diencephalicus dorsalis*), thalamus dorsal (*s. dieucephalicus medius*), thalamus ventral (*s. diencephalicus ventralis*) et hypothalamus (*fig.* 1). Notons cependant que les sillons ventriculaires ne correspondent pas toujours exactement, chez *Latimeria*, aux limites cytoarchitectoniques (*fig.* 1).

Nous envisagerons successivement les masses cellulaires et les faisceaux conducteurs.

Le ganglion de l'habenula, bien constitué et de type classique (*fig.* 1 *a*, 1 *b* et 2) contient une couche compacte, relativement épaisse, de petites cellules. Immédiatement en arrière de lui naît, du toit épithélial, une très courte tige épiphysaire, dont l'extrémité antérieure se dilate en une épiphyse toujours modeste, simple vésicule épithéliale surmontant le ganglion (*fig.* 1 *b*, 1 *c* et 2) du côté gauche.

Le thalamus dorsal fait une saillie appréciable dans la lumière ventriculaire (*fig.* 1 *a* et 1 *b*), saillie qui s'atténue vers l'arrière, en même temps que sa hauteur augmente. Dans la partie la plus postérieure de cette zone court obliquement un profond sillon sans relation avec une démarcation

cytoarchitectonique quelconque (*fig.* 2 *c*, s. th. d.). Mais au-dessous du sillon une modification structurale divise le thalamus dorsal en deux régions, l'une supérieure où les cellules tendent à former une couche compacte, l'autre inférieure, nettement moins dense (*fig.* 2 *b*). L'extrémité caudale du thalamus dorsal ne contient plus que des éléments cellulaires dispersés; elle donne passage au faisceau retroflexe.

Le thalamus ventral, qui va de la région préoptique au noyau du faisceau *longitudinalis medialis*, contient une étroite bande lâchement parsemée d'éléments cellulaires, sauf dans sa partie la plus dorsale, au voisinage du sillon *diencephalicus medius*, où sa densité augmente visiblement (*fig.* 1).

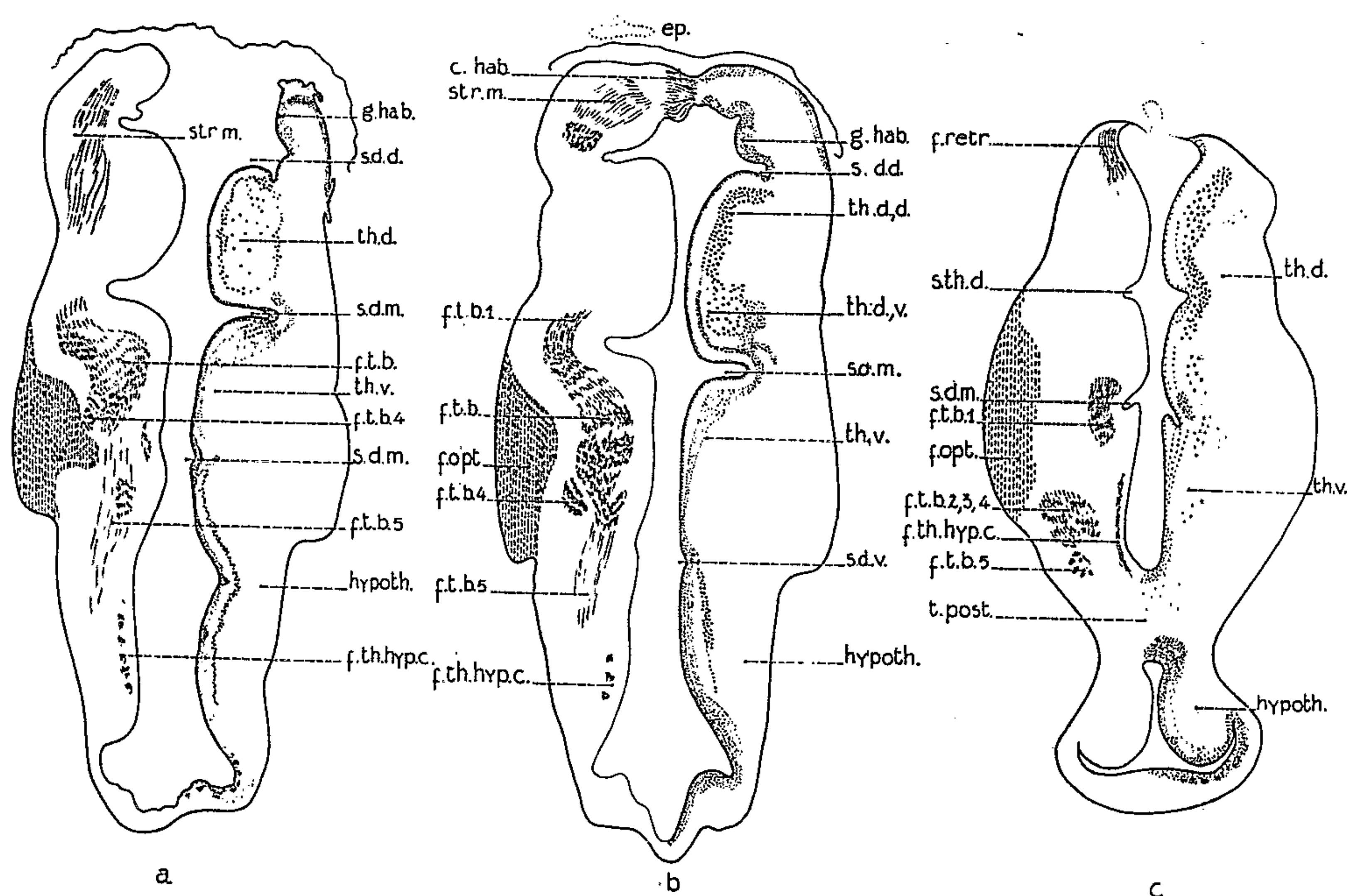


Fig. 1. — Coupes transversales schématiques du diencéphale de *Latimeria*. Les corps cellulaires sont figurés dans la partie droite, les fibres dans la partie gauche. *c. hab.*, commissure habénulaire; *ep.*, épiphyse; *f. opt.*, faisceau optique; *f. retr.*, faisceau retroflexe; *f. t. b.*, faisceau télencéphalique basal; *f. t. b.* 1, faisceau strio-thalamique; *f. t. b.* 2, faisceau strio-tegmental; *f. t. b.* 3, faisceau strio-pédonculaire; *f. t. b.* 4, faisceau strio-tuberculaire; *f. t. b.* 5, faisceau strio-hypothalamique; *f. th. hyp. c.*, faisceau thalamo-hypothalamique caudal; *g. hab.*, ganglion habénulaire; *hypoth.*, hypothalamus; *s. d. d.*, sillon diencéphalique dorsal; *s. d. m.*, sillon diencéphalique moyen; *s. d. v.*, sillon diencéphalique ventral; *s. th. d.*, sillon du thalamus dorsal; *str. m.*, strie médullaire; *t. post.*, tuberculum posterius; *th. d.*, thalamus dorsal; *th. d.*, *d.*, thalamus dorsal, partie dorsale; *th. d.*, *v.*, thalamus dorsal, partie ventrale; *th. v.*, thalamus ventral.

L'hypothalamus forme l'étage le plus vaste du diencéphale de *Latimeria*. Il débute sous le *tuberculum posterius* (*fig.* 1 *c* et 2) et s'effile vers l'avant en une longue tige à l'extrémité élargie de laquelle est attachée l'hypophyse, sous le télencéphale antérieur. Deux zones superposées sont discernables dans l'hypothalamus. La zone dorsale est faite d'une mince couche de

petites cellules ventriculaires, doublée, à distance du ventricule, d'une couche d'éléments nettement plus grands. La zone ventrale ne comprend qu'une couche ventriculaire compacte (*fig.* 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*).

Malgré l'état imparfait du matériel et le degré d'intrication des fibres, nous avons pu analyser les principaux systèmes fasciculaires suivants :

a. Faisceaux afférents. — Ils proviennent du télencéphale. La *stria medullaris* apparaît composée de deux contingents. L'un, dorsal, suit le bord dorsal, ou tœnia, du pallium tandis que l'autre court à travers la

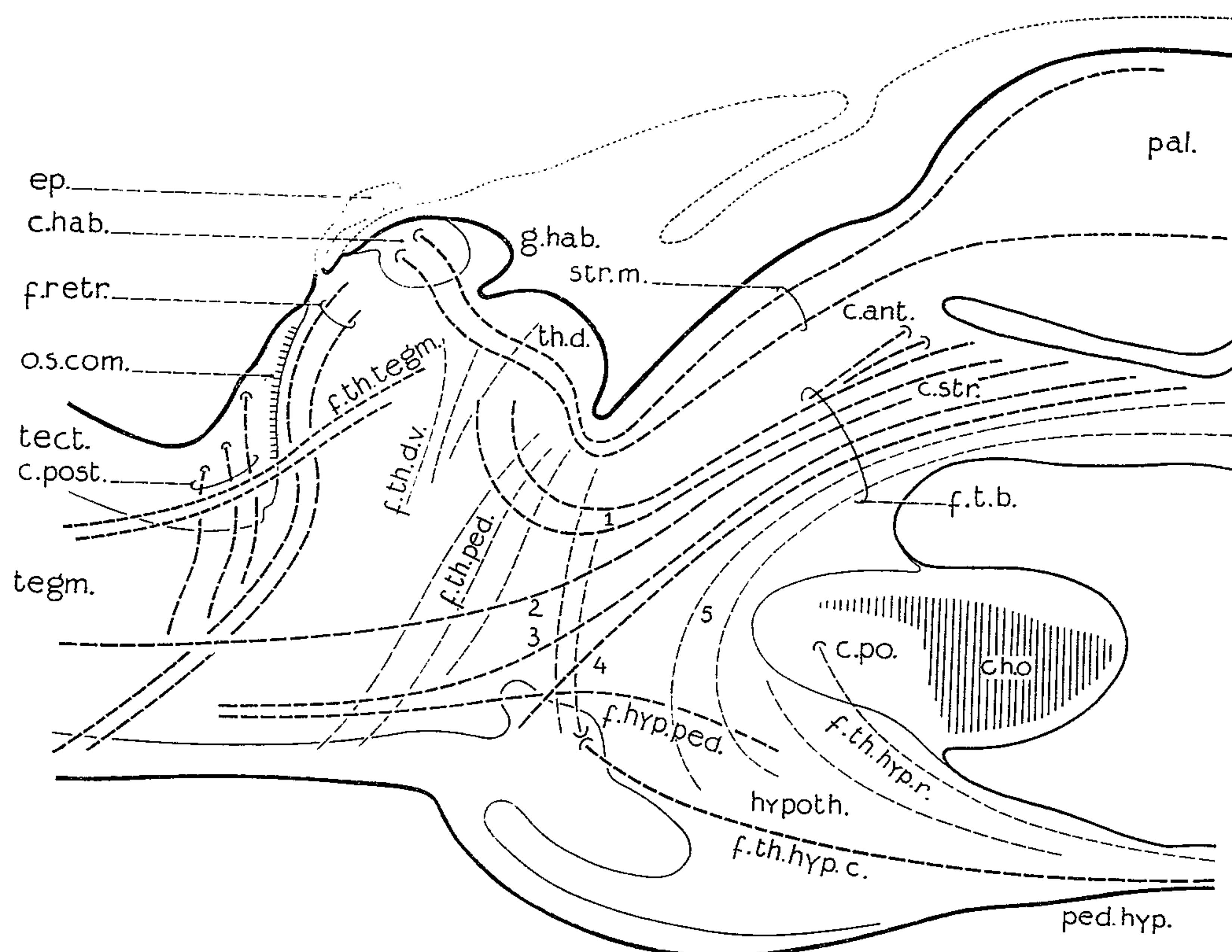


Fig. 2. — Diagramme des faisceaux diencéphaliques de *Latimeria*, projetés sur le plan sagittal médian. *c. ant.*, commissure antérieure; *c. po.*, commissure post-optique; *c. post.*, commissure postérieure; *c. str.*, corps strié; *c. t. post.*, commissure du tuberculum posterius; *ch. o.*, chiasma optique; *f. hyp. ped.*, faisceau hypothalamo-pédonculaire; *f. th. d. v.*, faisceau thalamique dorso-ventral; *f. th. hyp. r.*, faisceau thalamo-hypothalamique rostral; *f. th. ped.*, faisceau thalamo-pédonculaire; *f. th. tegm.*, faisceau thalamo-tegmental; *mes.*, mésencéphale; *n. pr.*, noyau préoptique; *o. s. com.*, organe sous-commissural; *pal.*, pallium; *ped. hyp.*, pédoncule de l'hypothalamus; *tect.*, tectum mésencéphalique; *tegm.*, tegmentum mésencéphalique.

partie centrale du pallium épaissi, non inverti [Millot et Anthony ([5])]. Ce contingent ventral renferme probablement des fibres olfactives secondaires, qui forment ainsi un tractus *olfacto-habenularis*. La *stria medullaris* s'élève à travers la partie rostrale du thalamus dorsal et atteint l'épithalamus, où ses fibres s'engagent dans une vaste *commissura habenularum*, commune à l'ensemble des Vertébrés.

Le faisceau télencéphalique basal, fortement développé, émane du *striatum* télencéphalique. Il forme d'abord un vaste système compact, puis se divise graduellement en plusieurs composants (*fig.* 2). Un nombre important de ses fibres s'infléchissent dorsalement et viennent s'épanouir dans le thalamus dorsal (*fig.* 1 *b*, 1 *c* et 2; f. t. b. 1). La plupart des autres traversent le thalamus ventral et se séparent en trois groupes : le tractus *strio-tegmentalis* (*fig.* 2, f. t. b. 2), le tractus *strio-peduncularis* (*fig.* 2, f. t. b. 3), et le tractus *strio-tubercularis* (*fig.* 2, f. t. b. 4); ce dernier, remarquable par sa compacité (*fig.* 1), se rend probablement à l'hypothalamus postérieur. Enfin, un composant tout à fait ventral se détache très précocement du tronc commun et, par un trajet arqué à concavité antérieure, atteint l'hypothalamus; certaines de ces fibres traversent le tractus optique (*fig.* 2, f. t. b. 5).

b. Faisceaux efférents. — Le faisceau retroflexe de Meynert, issu du ganglion de l'habenula, descend dans la partie postérieure du thalamus dorsal et se rend au tegmentum mésencéphalique (*fig.* 1 *c* et 2), sans qu'on puisse nettement y situer son point de terminaison. C'est aussi au tegmentum qu'aboutit le tractus *thalamo-tegmentalis* (*fig.* 2), né du thalamus dorsal. Nous avons individualisé deux autres faisceaux destinés au mésencéphale basal : le tractus *thalamopeduncularis*, et le tractus *hypothalamo-peduncularis;* celui-ci part de l'hypothalamus dorsal et passe au-dessus du *tuberculum posterius* pour atteindre le pédoncule.

c. Faisceaux intradiencéphaliques. — De nombreuses fibres à orientation générale verticale unissent les étages du diencéphale entre eux. En partie diffuses, elles s'ordonnent parfois en fascicules. C'est ainsi que pour certaines on peut proposer le terme de tractus *dorso-ventralis thalami* (*fig.* 2). D'autres vont au *tuberculum posterius* et, nous semble-t-il, s'entrecroisent dans la *commissura tuberculi posterius*, puis se portent en avant pour former de petits filets bien distincts dans l'hypothalamus dorsal et pénétrer ensuite dans l'infundibulum : le système entier peut être nommé tractus *thalamo-hypothalamicus caudalis* (*fig.* 1 et 2). Plus en avant et plus dorsalement, des axones traversent la paroi hypothalamique. Ils s'entrecroisent, pour une part, dans la commissure post-optique. Nous n'avons pu reconstituer leur trajet complet, mais leur origine pourrait être thalamique, ce qui les désignerait comme un tractus *thalamo-hypothalamicus rostralis*, semblable à celui de divers Ichthyopsidés.

En conclusion, le diencéphale de *Latimeria* s'apparente de près à celui des autres Vertébrés inférieurs pour ce qui est des amas cellulaires et de la plupart des faisceaux que nous avons pu identifier. Néanmoins les rapports réciproques de plusieurs d'entre eux se trouvent modifiés par le décalage en direction rostrale du plancher diencéphalique et de ses annexes. D'autre part, les démarcations morphologiques des étages ne concordent pas rigoureusement avec les frontières cyto-architectoniques.

Enfin les éléments cellulaires se répartissent sur le pourtour du ventricule, ou à faible distance de lui, mais ne forment pas de noyaux superficiels sous-méningés.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) C. J. HERRICK, *J. Comp. Neurol.*, 20, 1910, p. 413.

(2) C. J. HERRICK, *The brain of the tiger salamander*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.

(3) H. KUHLENBECK, *Morph. Jahrb.*, 63, 1929, p. 50.

(4) H. KUHLENBECK, *Fol. Anat. Jap.*, 28, 1956, p. 23.

(5) J. MILLOT et J. ANTHONY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2067.

ZOOLOGIE. — *Sur l'existence de la parthénogenèse dans quelques espèces d'Araignées Ochyrocératides.* Note (*) de M. **Antonio de Barros Machado**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On considère généralement que la parthénogenèse n'existe pas chez les Araignées. Il est vrai que plusieurs auteurs du siècle dernier ont décrit des cas qui paraissaient indiquer l'intervention de phénomènes parthénogénétiques dans la reproduction de certaines espèces d'Aranéides. En 1927, Bonnet [1] passa soigneusement en revue tous les faits rapportés jusqu'alors et conclut à la négative.

Plus récemment, Monterosso (1949) [2] observa que les œufs pondus en captivité par des femelles vierges de diverses espèces (*Teutana triangulosa*, *Tetragnatha extensa*, etc.) subissent presque toujours un commencement de développement suivi de dégénérescence. Monterosso appela ce type de développement « parthénogenèse naturelle constante incomplète ». Dans la nature, ce phénomène doit être tout au plus sporadique, puisque les femelles trouvent normalement des mâles pour les féconder. Nous préférons considérer ce mode de parthénogenèse comme accidentel et rudimentaire.

Les observations faites par Monterosso chez *Teutana triangulosa* furent confirmées par Braun (1956) [3]. Quelques œufs des élevages de Braun donnèrent même des petits qui réussirent à sortir du cocon; ces nouveau-nés présentaient toutefois un aspect anormal et moururent peu après l'éclosion. Braun fait noter que les femelles pondeuses non fécondées manquent d'instinct maternel et traitent leurs cocons comme des objets étrangers; leur fécondité est d'ailleurs diminuée par rapport à celle des femelles qui se sont accouplées.

Des faits d'ordre franchement différent nous ont été révélés par l'étude des Ochyrocératides africains. Ces minuscules Araignées, dont la taille ne dépasse pas généralement le millimètre, abondent dans la litière des forêts humides intertropicales. La famille a été nommée par Fage (1912) [4], qui en a fait l'étude fondamentale.

En ce qui concerne la proportion sexuelle, les espèces se distribuent en deux groupes : un premier dans lequel les mâles ne sont pas rares par rapport aux femelles (la *sex ratio* allant de 21 à 47 %) et un deuxième groupe où les mâles restent inconnus, malgré le nombre souvent très grand de spécimens récoltés (Machado, 1951) [5]. Typique de ce dernier groupe est *Theotima feminina*, espèce connue de l'Angola et du Congo, dont nous avons récolté plus de 300 femelles sans avoir trouvé un seul mâle, au moins adulte et sûrement identifiable.

On pourrait penser que les mâles ont tout simplement échappé aux recherches, parce qu'ils ont une vie éphémère à l'état adulte, peut-être

saisonnière, ou parce qu'ils ont des mœurs différentes de celles des femelles. On connaît en effet des espèces d'Araignées dont les mâles ont été considérés comme très rares, alors qu'ils sont produits en nombre non inférieur à celui des femelles, comme des élevages l'ont démontré (Bonnet, 1938) ([6]).

Mais aucune de ces hypothèses ne tient dans le cas des *Theotima* du type de *T. feminina*. Les récoltes de cette Araignée ont été faites à toutes les époques de l'année, le long de plusieurs années, et ont mis en évidence que cette espèce (comme du reste celles dont les mâles sont fréquents) n'a pas de périodicité reproductrice marquée : on trouve en toutes saisons des femelles portant des œufs. Notons aussi que, dans les espèces à *sex ratio* normale, les mâles ne sont pas du tout saisonniers.

Les méthodes de récolte employées ont été très variées : récolte directe sur place, tamisage des détritus du sol, traitement de masses volumineuses de litière et d'humus par de grands entonnoirs du type Berlese. La prospection s'est étendue à toutes les couches du sol capables d'abriter des Ochyrocératides. Soulignons que l'habitat des *Theotima* à mâles restés introuvables — comme *T. feminina* — est essentiellement le même que celui des espèces à proportion sexuelle normale : les unes et les autres sont souvent récoltées dans le même échantillon de litière. D'autre part les moyens de dispersion des Ochyrocératides, conditionnés par leur petite taille, leur stricte hygrophilie et leur caractère lucifuge, empêchent ces Araignées de s'éloigner du point où elles sont nées; les mâles ne pourraient pas vivre loin des femelles, même temporairement, et l'extraction totale de la faune d'échantillons suffisamment abondants de l'habitat devrait forcément les mettre en évidence.

Tout menait à supposer que les mâles de *Theotima feminina* ou bien manquent totalement ou bien sont extrêmement rares et incapables de féconder plus qu'une fraction infime des femelles, toutes les autres devant rester vierges. La parthénogenèse apparaissait déjà ainsi comme très probable.

On sait que chez les Araignées un seul accouplement fournit à la femelle des spermatozoïdes en quantité suffisante pour la fécondation de tous les œufs qu'elle est capable de produire. Quand les femelles vivent plusieurs années et effectuent des mues périodiques après l'âge adulte — comme dans les *Filistata* et les Mygalomorphes —, les spermatozoïdes emmagasinés dans les spermathèques sont rejetés avec l'exuvie et les femelles ont besoin de s'accoupler à nouveau après chaque mue afin de renouveler leur provision de gamètes mâles.

L'examen des voies génitales de 56 femelles appartenant à diverses espèces d'Ochyrocératides africains à proportion sexuelle normale (*Speocera vilhenai*, *Dundocera fagei*, *Theotima moxicensis*) a montré que la présence de spermatozoïdes est pratiquement constante. La coloration par le mercurochrome et par d'autres colorants a mis en évidence des gamètes mâles dans toutes les femelles à l'exception d'une seule, dont la chitini-

sation très faible indiquait qu'elle venait à peine de faire sa dernière mue. Ces observations ont du même coup confirmé que les Ochyrocératides ne font pas exception à la règle ci-devant énoncée : les spermatozoïdes introduits dans les spermathèques ne sont pas épuisés par la fécondation des œufs d'une seule ponte, puisque, parmi les femelles inséminées, 11 avaient déjà pondu, comme le prouvaient les œufs ou les petits qu'elles portaient attachés aux chélicères.

C'est en réalité une circonstance favorable dans nos observations le fait que les femelles des Ochyrocéraides transportent l'ensemble des œufs de chaque ponte, suspendu aux chélicères, continuant après l'éclosion des œufs à porter les petits ainsi groupés jusqu'au troisième stade post-embryonnaire, particularité qui permet de repérer de façon sûre les femelles qui viennent de pondre.

Contrairement aux espèces où les mâles sont normalement fréquents, toutes les femelles examinées de *Theotima feminina*, de *T. angolana* et de *T. gabelensis* — 31 au total — montrèrent des voies génitales vides de spermatozoïdes. La virginité de ces femelles pourrait traduire et confirmer une rareté extrême de mâles, s'il n'y avait pas un fait plus significatif : dix d'entre elles portaient des œufs dans les chélicères et quatre autres portaient des petits à des stades de développement divers. La virginité n'avait pas fait obstacle à la ponte et l'absence de fécondation n'avait pas empêché les œufs de se développer.

Mises à part les femelles qui avaient déjà pondu, la plupart des autres contenaient des œufs volumineux dans l'abdomen, montrant qu'elles allaient pondre aussi.

On ne peut admettre que les femelles ayant pondu et qui ne présentent pas de spermatozoïdes en ont été privées par des mues post-nuptiales. Rien n'indique que les femelles des Ochyrocératides subissent des mues post-nuptiales et il est inconcevable qu'une femelle subisse une mue pendant la phase critique où elle doit prodiguer ses soins à sa descendance.

Chez *T. feminina*, la ponte d'œufs non fécondés est donc un phénomène normal et le développement de ces œufs se fait régulièrement, puisque nous l'avons observé avec une fréquence qui n'est pas inférieure à celle constatée dans les œufs fécondés des espèces à proportion sexuelle normale. Nos observations s'arrêtent au 3e stade post-embryonnaire, mais on ne voit pas de motif pour que le développement ne se poursuive pas de façon également normale après l'abandon de la mère par les petits. Supposer que ce développement ne se continue pas de façon normale et n'a *aucune* chance d'aboutir à la formation d'adultes capables de se reproduire, équivaudrait à admettre que l'immense majorité des œufs produits par les femelles de *T. feminina* sont destinés à une perte inexorable et que la perpétuation de l'espèce dépend de la fécondation de femelles certainement très exceptionnelles par des mâles rarissimes. Comment expliquer alors l'abondance de l'Araignée dans la nature ?

Dans les conditions décrites, l'existence de la parthénogenèse chez *Theotima feminina* et plusieurs autres espèces africaines du même genre nous paraît irrécusable. Tout indique qu'elle constitue le mode de reproduction normal et probablement exclusif de ces Araignées.

Notons que les femelles parthénogénétiques considérées ici possèdent des spermathèques parfaitement conformées et de forme rigoureusement spécifique. On dirait qu'elles sont encore fonctionnelles et coaptées à des organes copulateurs masculins qui leur correspondent, comme dans les espèces à *sex ratio* normale. Ceci semble indiquer que la parthénogenèse y est un mode de reproduction récent. Peut-être que dans des régions non explorées de leurs aires de répartition, ces espèces gardent encore avec prédominance le mode de reproduction bissexué.

Il sera intéressant d'étudier les aspects expérimentaux et cytologiques de la parthénogenèse des Ochyrocératides.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) *Bull. Soc. zool. Fr.*, 52, 1927, p. 332-351.
(2) *Bol. Acad. gioenia*, 4, n° 2, 1949, p. 103-112.
(3) *Z. wiss. Zool.*, 159, 1956, p. 255-318.
(4) *Arch. Zool. exp. gén.*, 5e série, 10, 1912, p. 97-162.
(5) *Publ. cult. Co. Diam. Angola*, 8, 1951, p. 5-88.
(6) *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 72, 1938, p. 241-256.

(*Rua Dos Fanqueiros*, 12-2, *Lisboa, Portugal.*)

ZOOLOGIE. — *Relation entre la croissance basilaire du test du Cirripède Operculé* Elminius modestus *Darwin et le cycle d'intermue de la masse viscérale.* Note (*) de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, transmise par M. Albert Vandel.

La croissance basilaire du test calcaire permanent d'*Elminius modestus* Darwin est le résultat d'une activité sécrétoire cyclique de l'épithélium externe du manteau, dont les stades s'identifient aux étapes du cycle d'intermue de la masse viscérale.

J'ai montré, dans une Note précédente [1], que l'accroissement en hauteur et en épaisseur de la muraille calcaire de *Chthamalus stellatus* (Poli) résultait de l'apposition alternative, sur la face interne des plaques, de couches épicuticulaires et cuticulaires. Cette structure périodique prouve que le processus de croissance du test ne peut être tenu pour indépendant du cycle d'intermue du corps comme paraissaient l'établir, chez *Balanus improvisus* Darwin, les recherches de Costlow [2]. Cependant, pour des raisons techniques, *Chthamalus stellatus* n'a pu permettre l'étude précise, en fonction du cycle d'intermue du corps, de la région basilaire du test au niveau de laquelle s'effectuent l'exhaussement de la muraille et l'accroissement en diamètre de la base. Le Tétraméridé *Elminius modestus* Darwin s'est, au contraire, avéré favorable à une analyse satisfaisante de ce phénomène.

Les plaques d'*Elminius modestus*, comme celles de *Chthamalus stellatus*, sont dépourvues de canaux. La structure interne diffère pourtant notablement dans les deux espèces. Chez *Elminius*, on ne retrouve pas une alternance régulière de couches cuticulaires et épicuticulaires. Lors de chaque cycle d'intermue, seule une couche cuticulaire est déposée en général. De temps à autre, cependant, a lieu la sécrétion d'une couche épicuticulaire mince sur toute la surface interne de la plaque. On peut ainsi dénombrer, chez les plus gros individus, deux ou trois couches épicuticulaires, dont le déterminisme d'apparition n'a pu être établi.

La surface externe des plaques d'*Elminius modestus* est, comme chez *Chthamalus stellatus*, recouverte d'une épicuticule épaisse divisée en zones parallèles à la base des plaques. Cette couche, le plus souvent caduque chez *Chthamalus stellatus*, persiste chez *Elminius*.

Enfin, la base est, chez les deux espèces, membraneuse. Chez *Elminius*, elle est constituée par une couche cuticulaire que surmonte une épicuticule mince. Entre cette épicuticule et le socle sur lequel s'est fixé le Cirripède, s'interpose le cément.

Les progrès de la sécrétion du substrat organique dans la région basilaire de la muraille et de la sécrétion de la région périphérique de la base

membraneuse en accroissement ont été suivis en utilisant comme repères les étapes de l'intermue des régions à squelette caduc. Ces étapes ont été déterminées suivant les critères définis par P. Drach [(3), (4)].

Aux étapes A, B et début de C du cycle d'intermue de la masse du corps, le bord inférieur de la dernière zone épicuticulaire est en continuité avec l'épicuticule mince de la base. La cuticule de la base, amincie à sa périphérie, s'insère sur le bord inférieur interne de cette dernière zone épicuticulaire.

Dès la fin de l'étape C, commence à apparaître une nouvelle zone épicuticulaire sécrétée par des cellules de grande taille, spécialisées, qui ont été bien observées par Costlow, qui sont localisées dans le manteau et dont les cols viennent déboucher à la base des plaques de la muraille, sur la face interne de celle-ci. La nouvelle zone formée repose ainsi presque horizontalement sur la face interne de la cuticule basilaire marginale; cependant son bord le plus périphérique légèrement redressé, chevauche la région inférieure de la zone précédente.

La sécrétion de la nouvelle zone se poursuit au cours du stade D_0 et s'achève au stade D_1, au cours duquel s'édifie également, à la périphérie de la base, un anneau épicuticulaire mince, plissé, qui s'interpose entre l'épithélium et la base.

Au stade D_2, on voit nettement apparaître la sécrétion cuticulaire à la surface des cellules bordant la périphérie de la base. Ainsi, dans cette région, peut-on constater, à ce stade, la superposition de deux squelettes tégumentaires.

L'accroissement réel de taille du test s'effectue au cours de la calcification, probablement aux stades A et B. Pour cette raison, il est non pas brutal comme c'est la règle chez les autres Crustacés, mais progressif. Il s'accompagne d'un redressement à la verticale de la nouvelle zone épicuticulaire et d'un déplissement de la région périphérique de la base nouvellement formée. Sous l'effet de cette croissance en hauteur du test et de l'extension en largeur de la base, l'ancien squelette marginal de la base se distend et, finalement, éclate. Des lambeaux de la membrane basilaire persistent très souvent entre deux zones épicuticulaires, dans la région où elles se chevauchent.

Il existe ainsi chez *Elminius modestus* un parallélisme étroit entre le type de croissance des régions à squelette caduc et des régions à squelette permanent. Dans ces dernières en effet, en dépit du défaut d'exuviation plus apparent que réel et du caractère localisé de l'accroissement, cet accroissement demeure soumis aux règles physiologiques de la croissance arthropodienne. Dans un Mémoire actuellement en préparation sur ce sujet, des illustrations étayeront et préciseront cette interprétation qui, d'après des observations histologiques récentes effectuées sur plusieurs

autres espèces d'Operculés (*Balanus crenatus* Bruguière, *Balanus perforatus* Bruguière et *Acasta spongites* Poli), paraît devoir être étendue à l'ensemble du groupe.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) BOCQUET-VÉDRINE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1350.

(2) COSTLOW, *J. Morph.*, 99, 1956, p. 359-398.

(3) DRACH, *Ann. Inst. océan.*, 14, 1939, p. 103-391.

(4) DRACH, *Bull. Biol.*, 78, 1944, p. 40-62.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.)

CYTOLOGIE. — *Structure et ultrastructure du spermatozoïde des Cymothoïdés.* Note (*) de M. **André Hollande** et Mme **Marcelle Fain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les spermatozoïdes des Cymothoïdés, comme ceux de nombreux Isopodes, présentent une morphologie très particulière et leurs structures se révèlent fort délicates à interpréter (*fig.* 1). Ils sont immobiles et coudés, en forme de fouet, liés par un mucus et associés en gerbes. Sous l'effet de la moindre pression, la lanière du fouet, légèrement renflée et relativement courte, se sépare de sa hampe démesurément longue. Nous expliquons ainsi le fait que Zenker (1852) ait décrit deux types de spermatozoïdes, les uns filamenteux, les autres en forme de massue.

La hampe du spermatozoïde (400 à 600 μ de long) est une tige éosinophile, creuse, progressivement acuminée vers l'arrière. Elle se renfle en un bouton (*Anilocra*), au niveau du point d'insertion de la lanière, ou s'élargit en une tête analogue à celle d'un clou de tapissier (*Nerocila*).

La lanière apparaît de forme et de longueur variables selon les espèces (20 à 50 μ). Ses éléments constitutifs demeurent cependant toujours identiques. Chez *Nerocila*, cette lanière affecte l'aspect d'une massue, au manche grêle et sinueux relié à la tête du clou par l'intermédiaire d'un bec court et arqué que le liquide de Mann colore légèrement en bleu. Sa portion épaissie, fusiforme, est donc apicale. Elle correspond au noyau qu'apparemment aucun acrosome ne coiffe. Chez *Anilocra*, la forme de la lanière permet aisément de reconnaître les spermatozoïdes des différentes espèces.

Fait remarquable, un filament d'épaisseur et de longueur variables, naît au voisinage du bec d'insertion et se trouve annexé de façon constante à la lanière. Il s'enroule même parfois autour du noyau (*Nerocila*). Ce filament — que nous nommons « cresta » — rappelle, en dépit de son immobilité, un flagelle.

Les spermatozoïdes de divers autres Péracarides, identiquement coudés, correspondent sensiblement au même schéma. Chez les Mysidacés, par exemple (*Praunus flexuosus*), la présence indiscutable d'un acrosome nous incite à considérer l'extrémité libre de la lanière comme antérieure. La hampe occupe donc l'emplacement d'un fouet postérieur. Elle ne semble cependant pas *a priori*, figurer un flagelle authentique puisque chez certains Cumacés (*Leucon nasica*) de nombreux filaments la remplacent.

Les données de la microscopie électronique viennent étayer cette conception (*fig.* 3).

La hampe se présente sous l'aspect d'un tube dont les parois épaisses s'amenuisent notablement dans la région proximale. Une médulla dense en occupe la cavité sauf à la base, où elle forme une simple baguette axiale que surmonte, tel le carpophore d'un champignon, une substance finement

granuleuse dont la partie centrale apparaît plus dense aux électrons. Existe-t-il à ce niveau un diplosome et la baguette serait-elle fibrillaire ? Nous n'écartons pas cette éventualité.

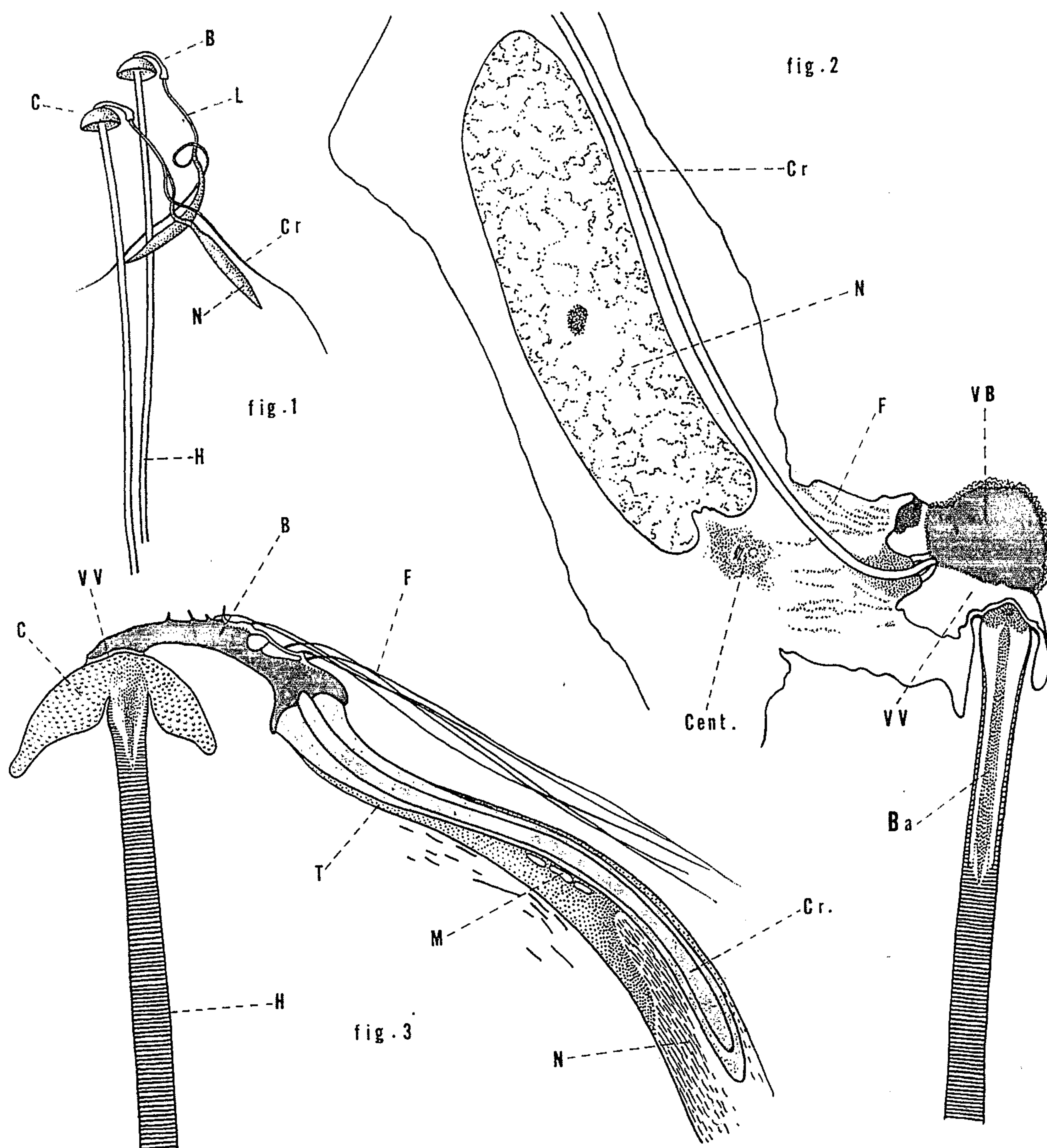


Fig. 1. — Spermatozoïde de *Nerocila bevittata* coloré au carmin acétique (× 2000).
Fig. 2. — Spermatide de *Nerocila* (× 12.000).
Fig. 3. — Spermatozoïde de *Nerocila*, portions proximales de la hampe et de la lanière (× 12.000). *B*, bec d'insertion de la lanière sur la hampe; *Ba*, baguette axiale de la hampe; *C*, élargissement de la hampe en forme de clou de tapissier; *Cent*, emplacement du centrosome; *Cr*, cresta; *F*, fibrilles tubulaires issues du bec d'insertion et accompagnant la lanière; *H*, hampe; *L*, lanière; *M*, mitochondries; *N*, noyau; *T*, tractus reliant le noyau au bec d'insertion; *VB*, portion chromophile de la vésicule; *VV*, portion vacuolaire de la vésicule et pont d'union entre lanière hampe.

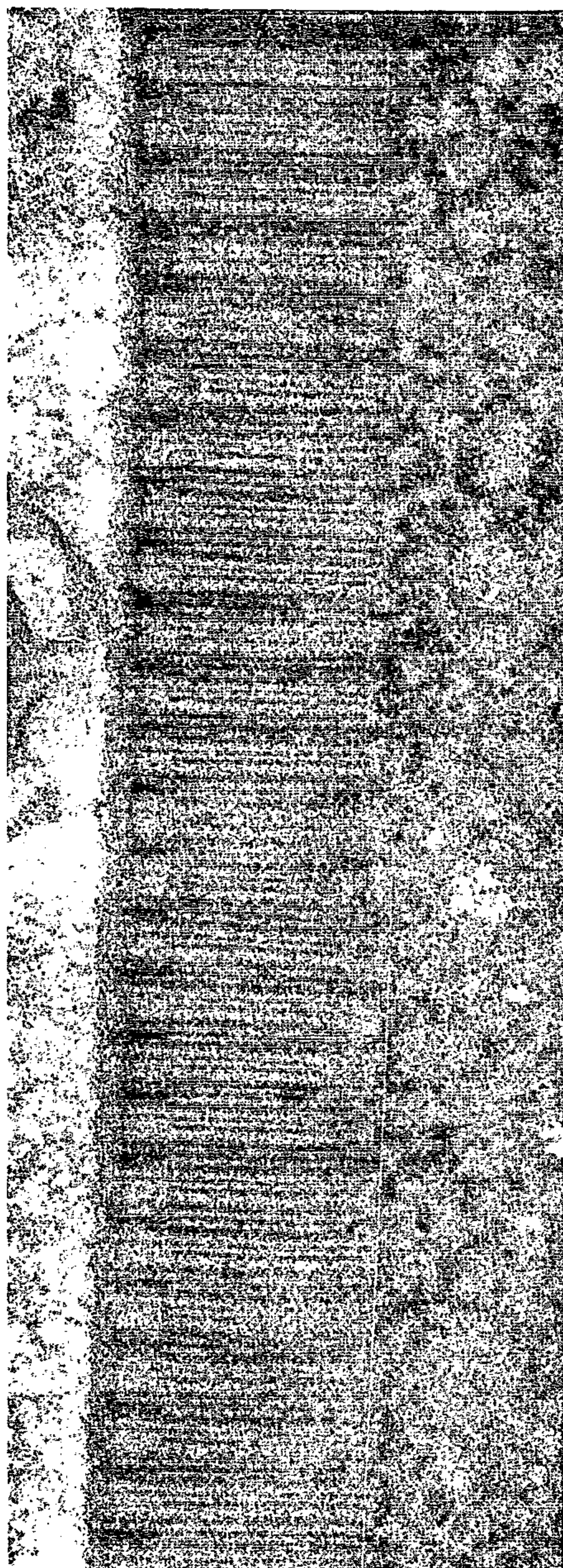
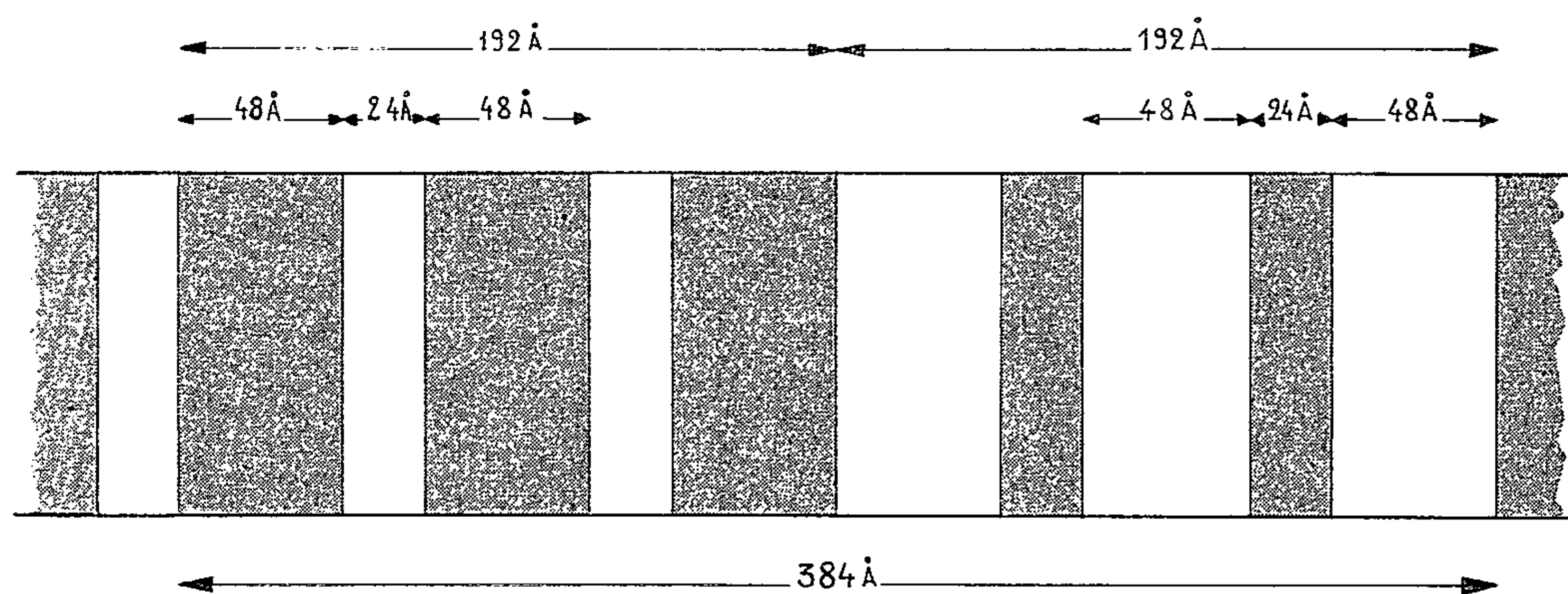


Fig. 4. — Portion de la hampe montrant la striation périodique de la paroi (G × 108 500).

La paroi de la hampe présente une striation transversale, analogue à celle décrite chez d'autres Isopodes (*Cyathura*, *Idothea*, *Oniscus*), des bandes claires alternant avec des bandes sombres. Chez *Nerocila*, la périodicité de la striation est de 394 Å. A fort grossissement, les bandes sombres (192 Å) apparaissent constituées de trois stries élémentaires (48 Å) séparées par un espace clair (24 Å), et les bandes claires (192 Å) sont subdivisées en trois compartiments égaux (48 Å) par deux stries sombres (24 Å) (*fig.* 4).



Représentation schématique de la striation périodique de la hampe.

La cresta est une tigelle creuse que limite une double membrane. Une substance homogène, astructurée, l'entoure, formant un manchon qui s'amenuise de l'origine vers l'extrémité libre.

Hampe et cresta prennent toutes deux naissance au contact d'une vésicule située à l'antipôle de la spermatide. Cette vésicule est formée de deux régions bien délimitées, l'une chromophile, dense, l'autre chromophobe et vacuolaire. Seule la portion vacuolaire est limitée par une membrane qui, en deux points situés dans des plans orthogonaux, s'épaissit et se déprime. Au niveau de ces deux points naissent hampe et cresta. La destinée de cette vésicule n'est pas dénuée d'intérêt. Sa partie chromophile se modèle pour former le bec d'insertion de la lanière. Sa partie chromophobe se flétrit, puis se transforme progressivement en un fragile pont d'union entre hampe et lanière. C'est à son niveau que s'autotomise le spermatozoïde.

Le noyau, au cours de la spermiogenèse, subit comme celui d'autres Isopodes qui font également l'objet de nos recherches, de remarquables transformations que nous décrirons ultérieurement. Dans le spermatozoïde adulte, le noyau est relié au bec d'insertion de la lanière par un mince tractus dont la nature désoxyribonucléique nous paraît douteuse.

Un seul centrosome apparaît sur nos images et dans la spermatide uniquement (*fig.* 2). Logé dans une échancrure du noyau, au pôle postérieur, il siège au centre d'une sphérule fuchsinophile. En microscopie électronique, les deux éléments du diplosome sont aisément mis en évidence et la substance qui les entoure présente un aspect finement granuleux.

La pièce intermédiaire serait représentée par la partie proximale de la lanière figurant le manche de la massue. En effet, la cresta dont la partie intracytoplasmique siège à ce niveau, nous semble d'origine mitochondriale. La présence dans la jeune spermatide de nombreuses mitochondries périvésiculaires disparaissant dès l'instant où s'individualise la cresta, plaide en faveur d'une telle conception. L'existence chez *Praunus flexuosus*, d'un matériel mitochondrial, localisé dans cette partie du spermatozoïde, sous la forme de deux cordons épais, confirmerait également notre opinion. Il se pourrait donc que la cresta soit l'homologue d'une des épines mitochondriales caractéristiques du spermatozoïde des Décapodes.

Les spermatozoïdes des Cymothoïdés offrent donc de curieuses particularités. Ils sont immobiles, coudés, constitués de deux éléments aisément dissociables. Ils possèdent une cresta qui n'est pas sans rappeler le spirostyle observé par Grassé chez la Balane, mais l'acrosome fait apparemment défaut. Néanmoins, leur structure fondamentale répond au schéma classique, la hampe occupant la position du fouet postérieur et le centrosome celle d'un élément proximal. Quant à la vésicule, bien que d'origine encore inconnue, elle paraît offrir quelque analogie avec celle décrite chez les Crustacés Décapodes.

(*) Séance du 20 avril 1964.

(Laboratoires d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences, et de Microscopie électronique appliquée à la Biologie. C. N. R. S. 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Expulsion endocanaliculaire de matériel figuré (fragments cytoplasmiques, mitochondries) et corps lysosomiques géants dans le foie néo-natal. Observations inframicroscopiques.* Note (*) de MM. **Paul Malet, Louis Joyon, Jean-Pascal Turchini** (1), présentée par Albert Policard.

Observation au niveau d'hépatocytes néo-nataux de deux ordres de faits morphologiques : *a.* présence et élimination dans les canalicules biliaires de prolongements polypoïdes massifs des cellules et d'éléments cytoplasmiques figurés tels que mitochondries, saccules ergastoplasmiques et enclaves glycogéniques; *b.* existence dans les hépatocytes de corps macrovacuolaires hétérogènes de grande taille (4 à 6 μ), assimilables à des lysosomes renfermant divers organites cytoplasmiques en voie de résorption.

L'excrétion de matériel hépatocytaire figuré dans les canalicules biliaires a déjà fait l'objet d'études dans des circonstances physiologiques [*cf.* (8), (9), (10), (11), (12), (16), (17)], expérimentales [(4), (6)] ou pathologiques [(2), (5), (14), (15)].

Nous rapportons ici des observations sur des images d'expulsion d'éléments cytoplasmiques hépatocytaires dans la lumière des canalicules biliaires du foie néo-natal. Nous décrivons également dans les cellules hépatiques du nouveau-né des corps macrovacuolaires hétérogènes du type cytosome, de taille inaccoutumée.

Des souriceaux de souche C 57 B 1 agés respectivement de 1, 4 et 20 h sont utilisés. Les fragments de foie prélevés sont fixés dans l'acide osmique tamponné selon Palade. Les préparations contrastées au protoxyde de plomb ou au nitrate d'uranyle sont examinées au microscope Siemens Elmiskop I.

Résultats. — 1. *Expulsion endocanaliculaire de matériel figuré.* — Des prolongements « polypoïdes » des hépatocytes sont fréquemment observés dans les lumières canaliculaires (*fig.* 1, 2 et 3). Le contenu de ces formations, dont la taille peut atteindre 0,5 à 1 μ est généralement de densité moyenne et d'aspect finement granuleux. Ces prolongements sont le plus souvent reliés aux hépatocytes par un mince pédicule (*fig.* 2 et 3). Ils semblent pouvoir s'individualiser par rupture de ce dernier. L'aspect de ces figures d'extrusion suggère une origine microvillositaire. On note toutefois de place en place des saillies du cytoplasme hépatocytaire à large base d'implantation (*fig.* 4) dont le mécanisme de formation est vraisemblablement différent. Des corps qui pourraient être des mitochondries en voie de dégénérescence, à contours irréguliers et à matrice très dense, sont retrouvés dans quelques lumières canaliculaires (*fig.* 5). L'expulsion de ces mitochondries semble précédée par la formation dans le cytoplasme de figures d'élimination (*fig.* 6) sur lesquelles nous reviendrons. D'autres constituants cytoplasmiques hépato-

cytaires peuvent également être présents dans les canalicules : particules glycogéniques. éléments ergastoplasmiques parfois très nombreux, faits de vésicules arrondies dont la paroi paraît comporter des grains de Palade (*fig.* 9).

Nous n'avons pas noté jusqu'à présent l'existence de fragments nucléaires morphologiquement décelables dans les canalicules.

2. *Corps macrovacuolaires hétérogènes géants intrahépatocytaires.* — Nous avons rapporté dans une récente Note ([18]) la fréquence dans le foie néo-natal de corps macrovacuolaires hétérogènes assimilables aux lysosomes. On observe également dans les hépatocytes du nouveau-né des organites macrovacuolaires de type cytosomique dont la taille considérable peut atteindre 5 à 6 μ. Ces corps sont généralement situés dans la région juxta-nucléaire. Leur membrane limitante apparaît simple; elle circonscrit un contenu extrêmement polymorphe : plages granuleuses, particules glycogéniques, mitochondries en voie de dégénérescence, matériel ergastoplasmique. Des lysosomes eux-mêmes peuvent également être englobés par ces formations vacuolaires géantes (*fig.* 7 et 8).

L'élimination massive de constituants cytoplasmiques a été décrite dans le foie normal par Kitani ([9]). De tels modes d'excrétion figurée endocanaliculaire sont également observés dans certaines hépatites cholostatiques d'origine toxique ([5]) et au cours d'ictère de cause infectieuse ([2]). On note, dans ces affections, l'existence de volumineux prolongements cellulaires endocanaliculaires qui pourraient prendre naissance à partir de microvillosités progressivement dilatées. L'élimination de composants cytoplasmiques par le pôle sanguin de l'hépatocyte est également décrite dans les mêmes circonstances. Les figures d'extrusion observées chez le nouveau-né vont de pair avec une taille souvent considérable des canalicules biliaires ([10]) et sont vraisemblablement à rattacher aux phéno-

EXPLICATION DES FIGURES.

CB, canalicule biliaire; V, microvillosités; N, noyau d'hépatocyte; MI, mitochondrie; P, prolongement cellulaire endocanaliculaire; Er, ergastoplasme; Ly = lysosomes. CMVH, corps macrovacuolaires hétérogènes, identifiables à : Cy, lysosomes géants = cytosomes.

Fig. 1 (G × 30 000). — Canalicule biliaire (CB) limité par quatre hépatocytes. Microvillosités (V). Volumineuse extrusion cytoplasmique endocanaliculaire (P).

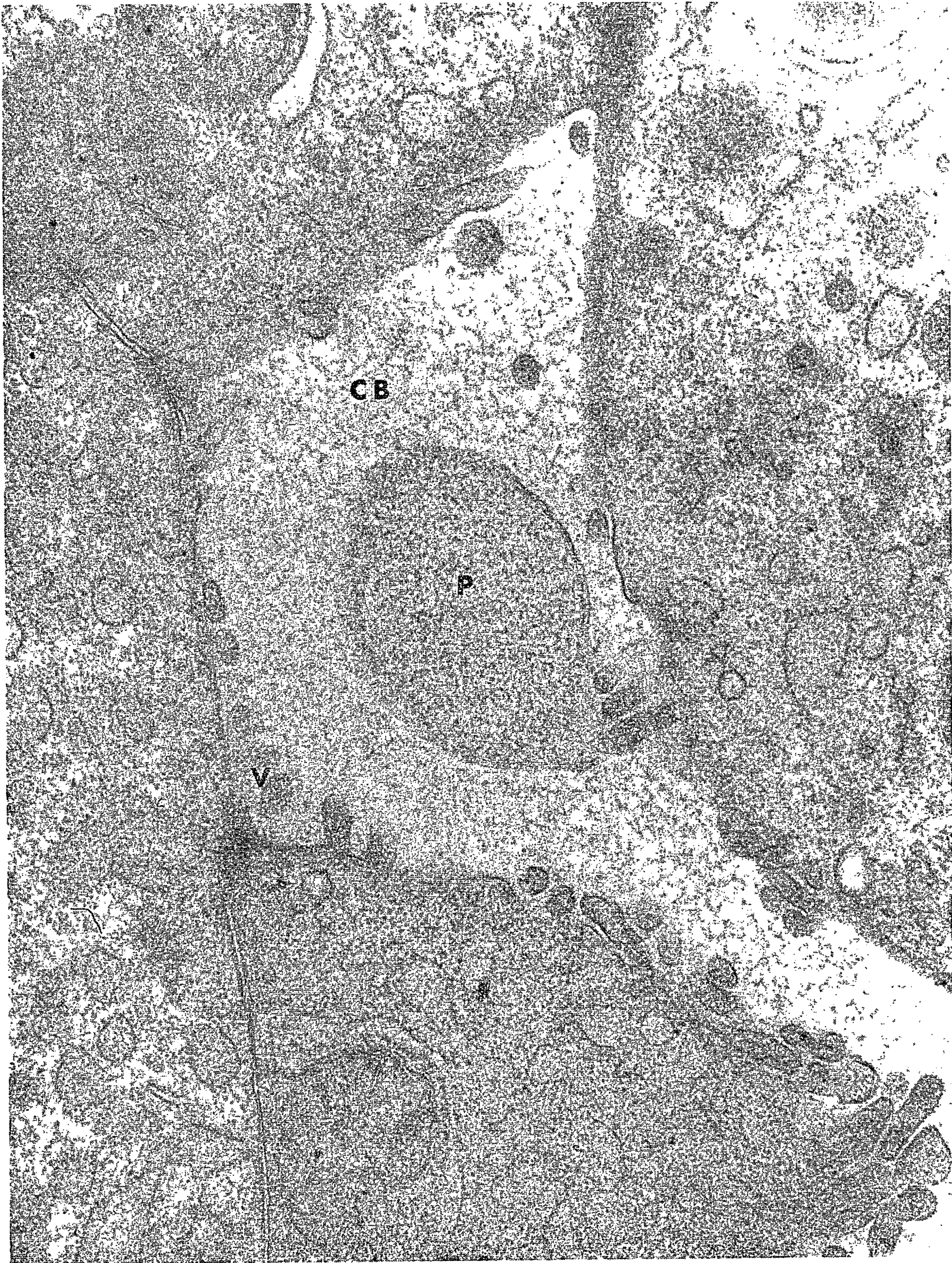
Fig. 2 (G × 18 000). — Hépatocytes. Canalicule biliaire (CB). Figure d'extrusion cytoplasmique (P) reliée à un hépatocyte par un étroit pédicule (flèche).

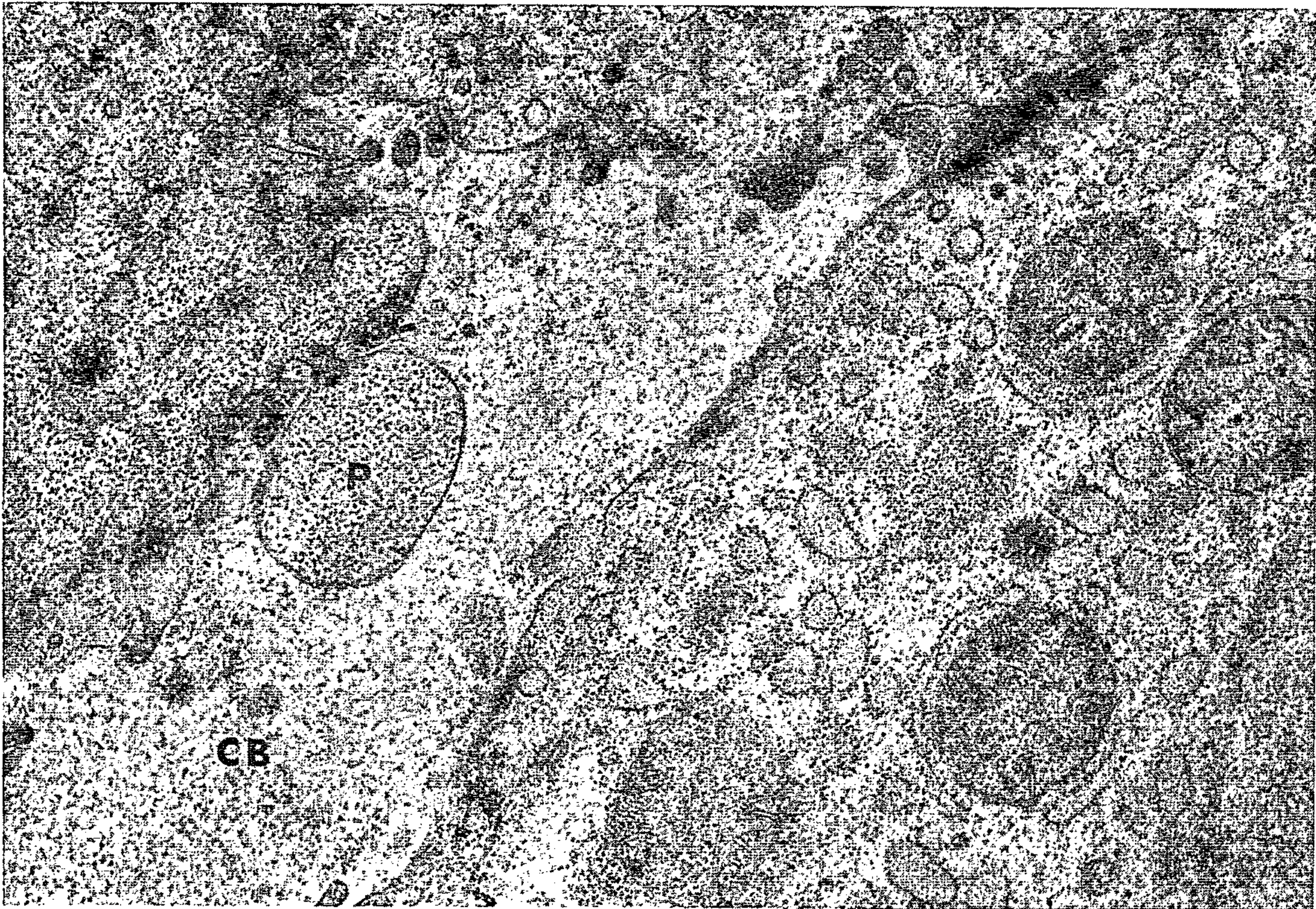
Fig. 3 (G × 30 000). — Canalicule biliaire (CB). Prolongement cellulaire polypoïde (P) formant pont entre deux hépatocytes.

Fig. 4 (G × 30 000). — Canalicule biliaire et portions d'hépatocytes. Prolongement hépatocytaire intracanaliculaire à large base d'implantation (P).

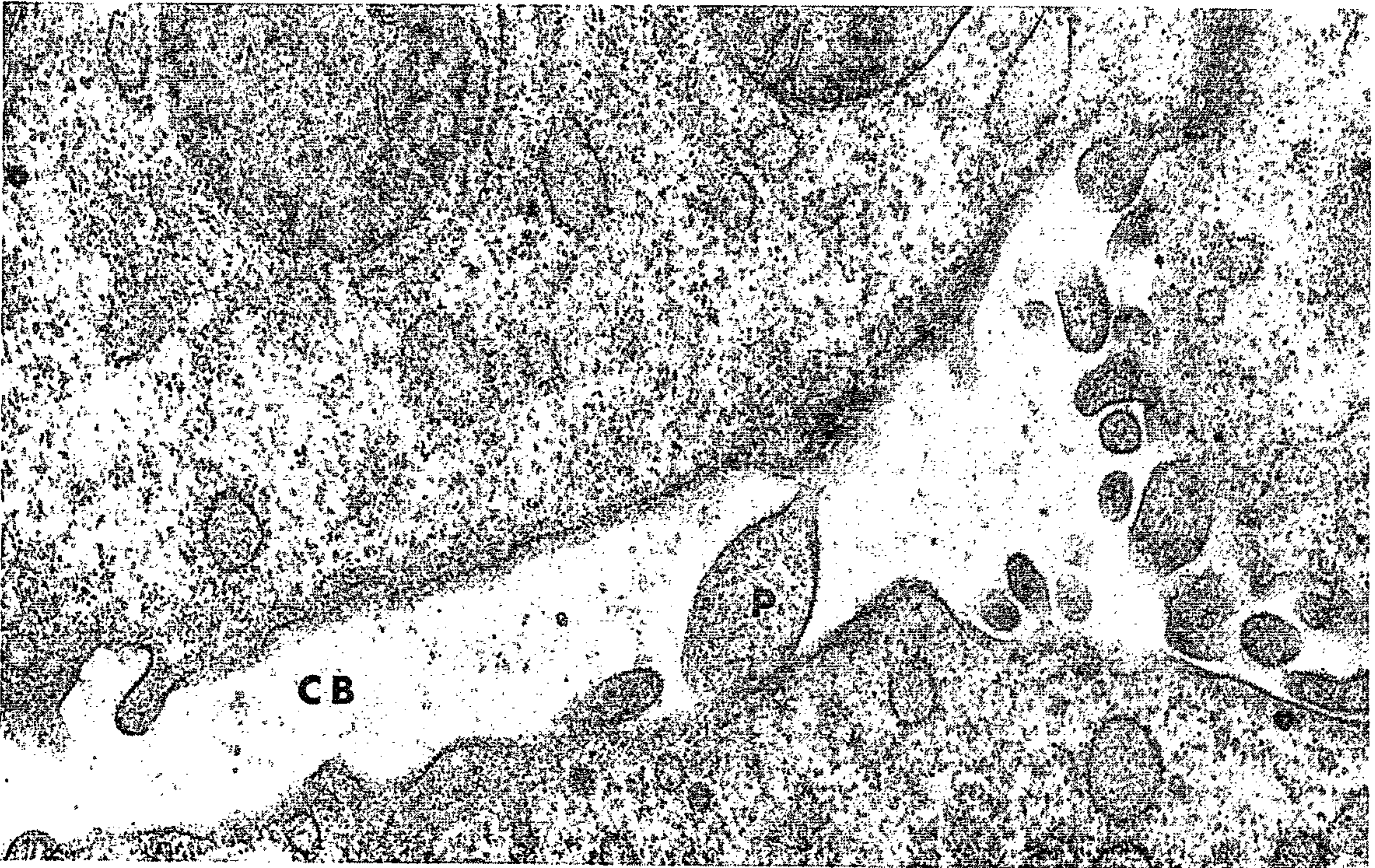
Fig. 5 (G × 30 000). — Canalicule biliaire de grande taille (CB). Microvillosités (V). Présence d'une mitochondrie dans la lumière canaliculaire (MI).

Fig. 6 (G × 30 000). — Cytoplasmes hépatocytaires. Canalicule biliaire (CB). — Corps vacuolaire contenant une mitochondrie (MI). Autre corps vacuolaire contenant notamment du matériel ergastoplasmique (CMVH). Enclaves lipopigmentaires (L).

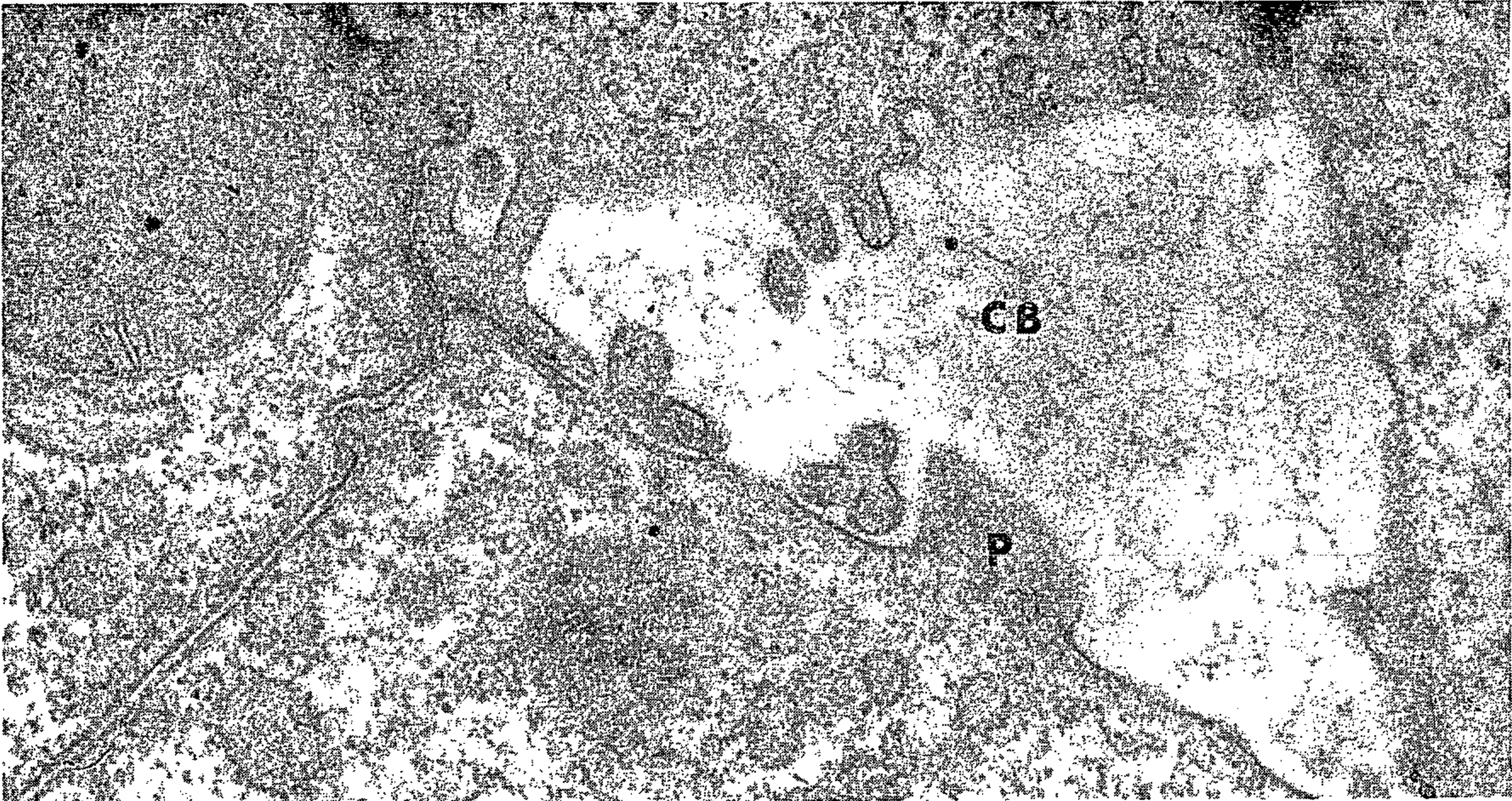

CB
P
V
1



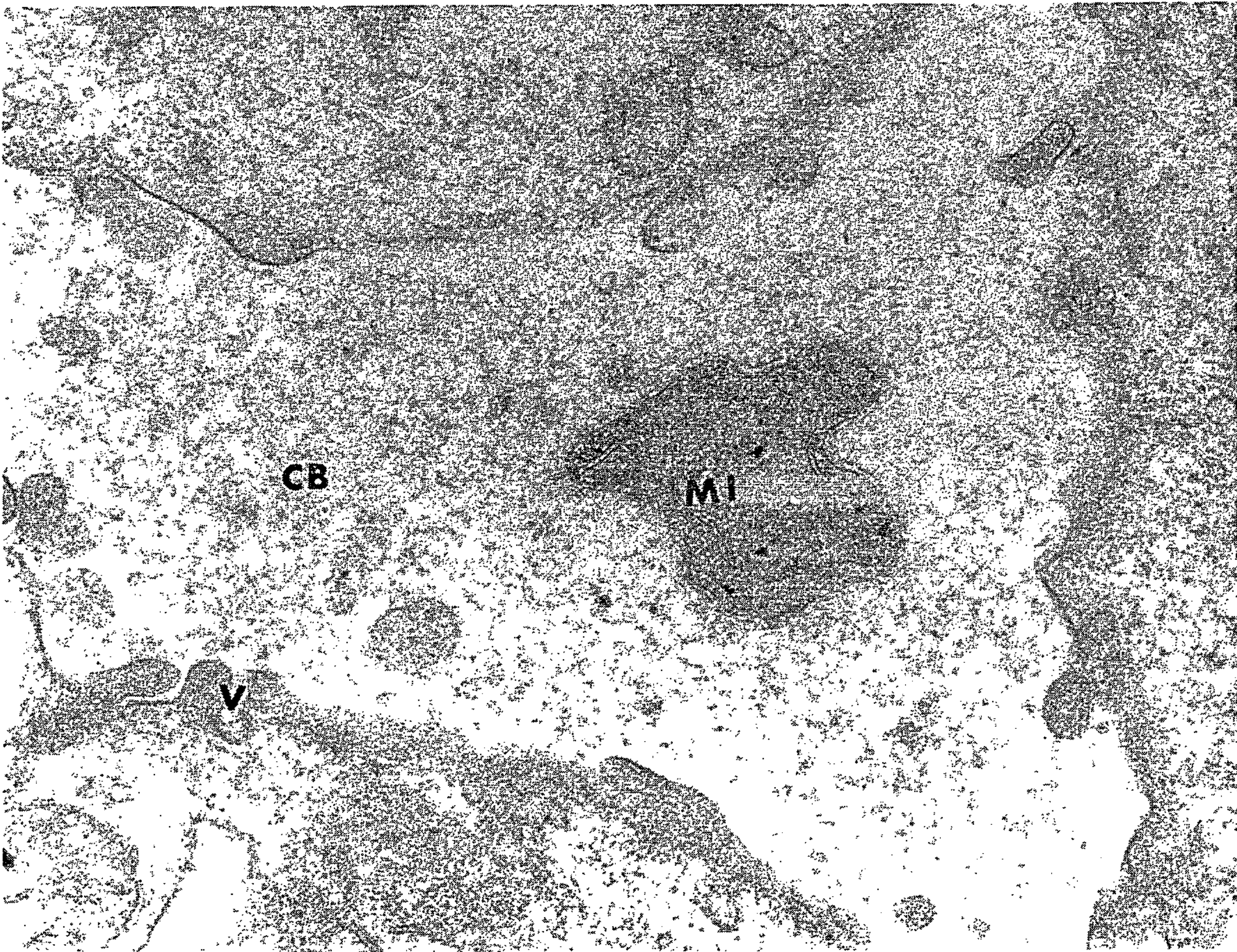
2



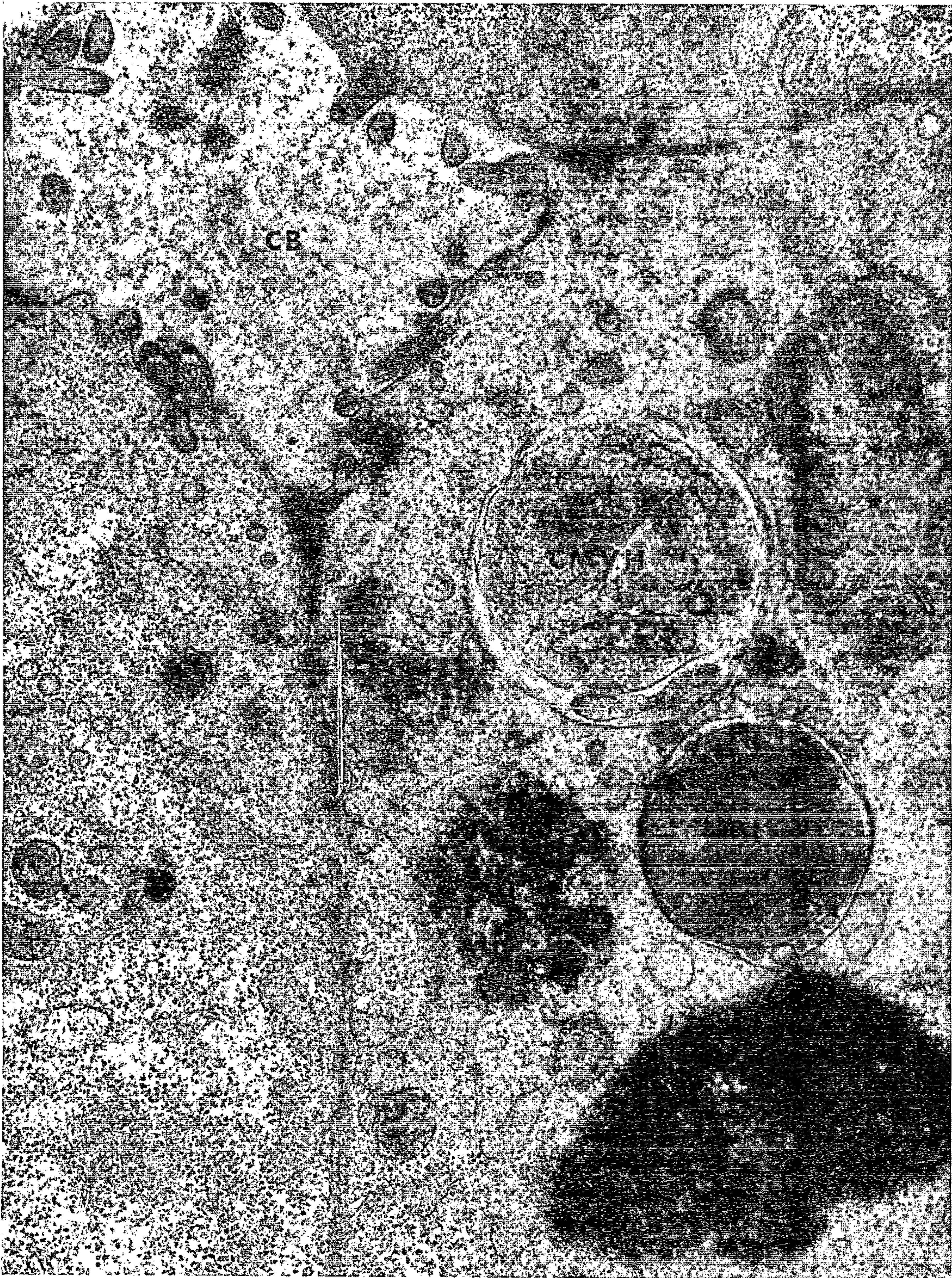
3



4



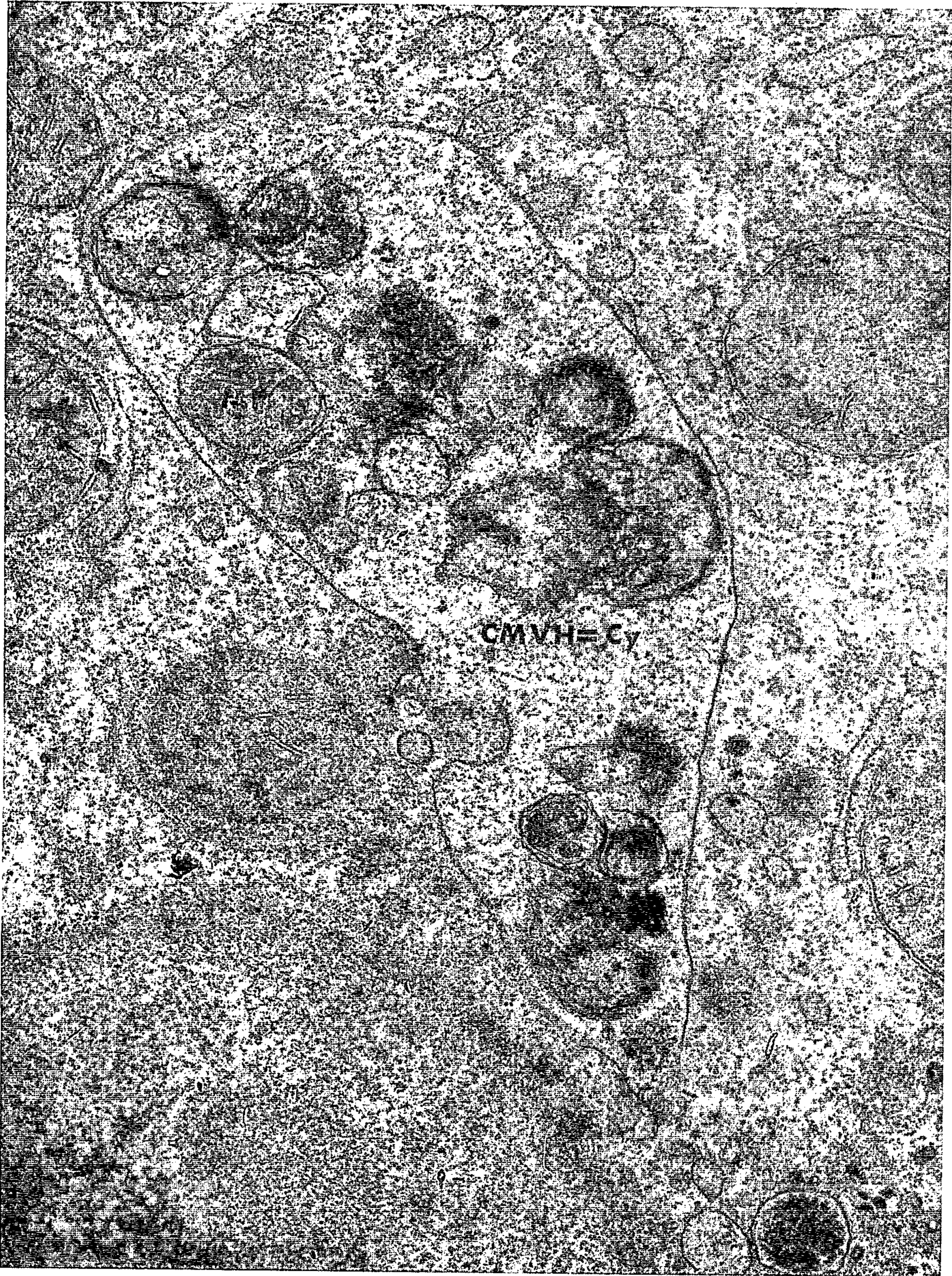
5



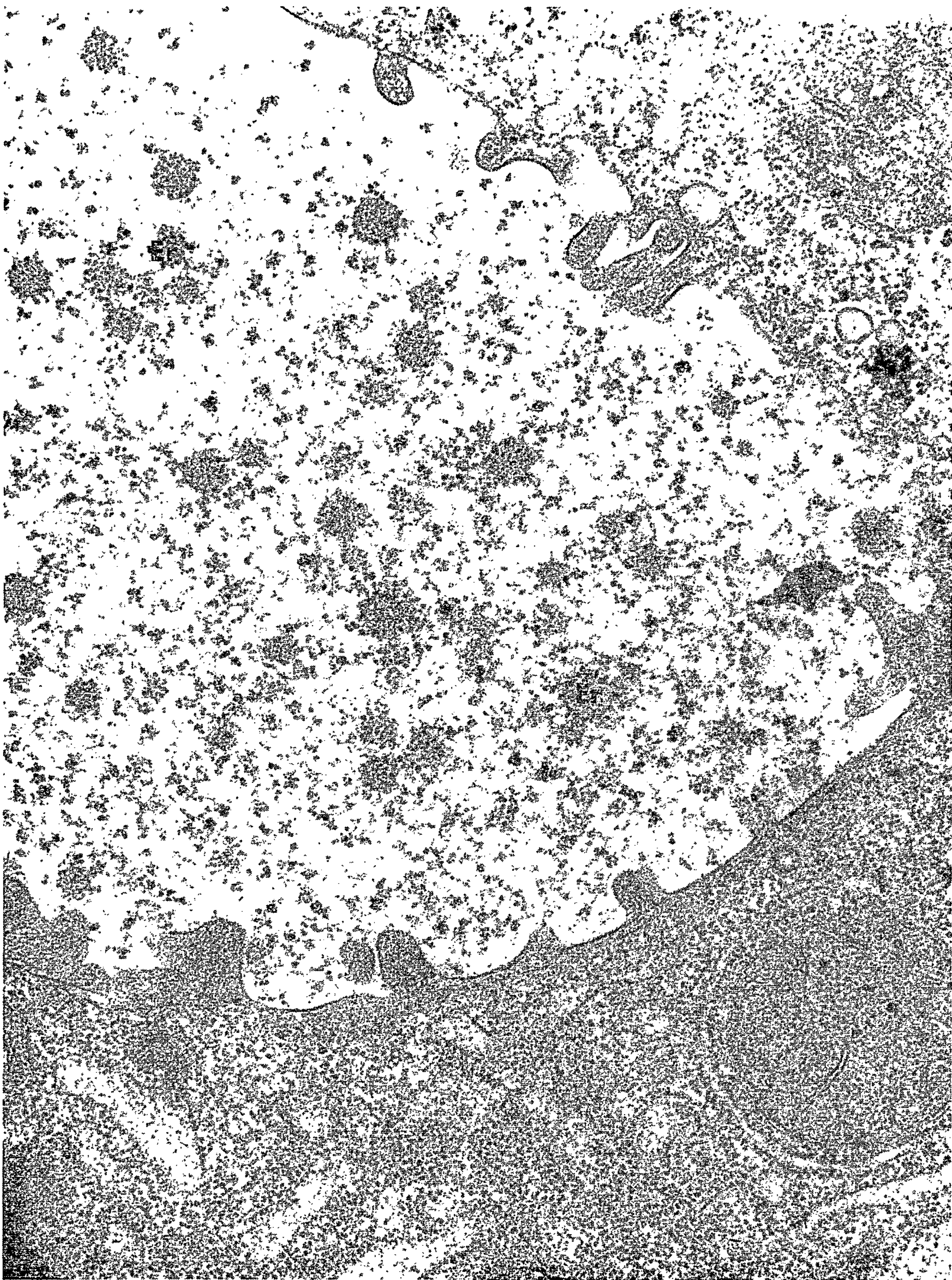
6



7



8



9

Fig. 7 (G × 30 000). — Hépatocyte. Corps macrovacuolaire hétérogène de grande taille = lysosome géant ou cytosome (CMVH = Cy). Deux corps macrovacuolaires hétérogènes de taille plus faible et de nature vraisemblablement lysosomique (CMVH = Ly).

Fig. 8 (G × 30 000). — Hépatocyte. Corps macrovacuolaire hétérogène de grande taille (cytosome) (CMVH = Cy) contenant divers matériels d'élimination avec des figures myéliniques et une mitochondrie (MI).

Fig. 9 (G × 30 000). — Portions d'hépatocytes. Canalicule biliaire (espace intercellulaire). Présence de multiples éléments semblant être ergastoplasmiques dans la lumière canaliculaire (Er).

mènes néo-natals de cholostase; la formation des prolongements polypoïdes des hépatocytes est sans doute en rapport avec d'actifs processus d'échange au niveau de la paroi des canalicules. Le rôle des microvillosités dans l'élimination de matériel hépatocytaire reste aussi à préciser. Elles pourraient s'individualiser ou libérer leur contenu dans la lumière canaliculaire.

Certains auteurs ont décrit l'élimination du contenu de lysosomes dans les canalicules biliaires (6). Les cytosomes décrits ci-dessus correspondent vraisemblablement à des figures de résorption de matériel cellulaire en voie d'expulsion dans les canalicules. Des formations d'aspect analogue ont été décrites dans les cellules des cryptes duodénales de la souris après irradiation aux rayons X (7) et au cours de la différenciation physiologique fœtale (3). De même des cytosomes ont été observés dans les cellules des tubes rénaux de souris intoxiquées par le nitrate d'uranyle (12). Il convient de noter que l'expulsion de matériels cellulaires peut se produire également dans des espaces intercellulaires dont la différenciation n'est pas complètement achevée. Les modalités de l'élimination de constituants hépatocytaires au niveau du pôle sanguin restent aussi à étudier.

(*) Séance du 4 mai 1964.
(1) Avec la collaboration technique de Paul Guillaume et Jeanne Guillaume.

(2) G. Albot et A. M. Jezequel, *Arch. Mal. App. Dig.*, 51, 1962, p. 505-528.
(3) O. Behnke, *J. Cell. Biol.*, 18, 1963, p. 251-265.
(4) M. Chevremont, *Cytologie et Histologie*, Desoer, Masson, Liège, Paris, 1956, 1re éd., 1 volume, 994 pages.
(5) R. Fauvert, J. P. Benhamou, P. Oudea, P. Berthelot et A. Viallet, *Presse. Med.*, 71, 1963, p. 1287-1290.
(6) J. C. Hampton, *Acta Anat.*, 32, 1958, p. 262-291.
(7) J. Hugon, J. R. Maisin et M. Borgers, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2109-2111.
(8) A. M. Jezequel, *Path. Biol.*, 10, 1962, p. 501-525.
(9) T. Kitani, *Morphological studies on bile secretion*, Osaka, Japon, 1960.
(10) P. Malet, J. P. Turchini et L. Joyon, *Path. Biol.*, 1964 (sous presse).
(11) A. B. Novikoff et E. Essner, *Amer. J. Med.*, 29, 1960, p. 102-131.
(12) A. Policard et C. A. Baud, *Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus*, Masson, 1958, 1 volume, 475 pages.
(13) A. Porte, Y. Cussac, P. Stoebner et J. P. Zahnd, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2079-2081.
(14) A. M. Rappaport et P. Potvin, *Rev. intern. Hepat.*, 13, 1963, p. 291-346.
(15) C. Rouiller et G. Simon, *Rev. intern. Hepatol.*, 12, 1962, p. 167-206.
(16) J. W. Steiner et J. S. Carruthers, *Amer. J. Path.*, 38, 1961, p. 639-660.
(17) J. W. Steiner et J. S. Carruthers, *Amer. J. Path.*, 39, 1961, p. 41-63.
(18) J. P. Turchini, L. Joyon et P. Malet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1367.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine et Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'attraction des éléments germinaux de gonades indifférenciées par le jeune épithélium germinatif chez l'embryon de Poulet, en culture* in vitro. Note (*) de M. **Régis Dubois**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les gonocytes primaires des gonades embryonnaires indifférenciées répondent au stimulus attractif de l'épithélium germinatif : ils quittent activement leur environnement gonadique normal pour migrer vers un épithélium germinatif plus jeune qu'ils colonisent. Les cellules germinales primaires conservent leur sensibilité à l'effet attractif de l'épithélium germinatif et leur pouvoir migratoire, plusieurs jours après leur installation dans les territoires sexuels embryonnaires.

Dans un précédent travail (R. Dubois) ([1]), nous avons obtenu *in vitro*, et indépendamment de tout système circulatoire, la colonisation des ébauches génitales de l'embryon de Poulet par les cellules germinales primordiales du « croissant germinal ».

Nous avons démontré l'effet attractif du jeune épithélium germinatif sur les éléments germinaux et mis en évidence l'aptitude de ces derniers à migrer, par déplacements autonomes et orientés, vers les territoires sexuels présomptifs.

Le pouvoir attractif de l'épithélium germinatif est-il susceptible de s'exercer non plus sur les cellules germinales primordiales, mais sur les gonocytes primaires déjà installés dans les glandes sexuelles embryonnaires ?

Méthodes. — Les embryons de Poulet de la race Leghorn blanche sont stérilisés par une double-irradiation aux rayons X du « croissant germinal » (R. Dubois) ([2]). Le milieu de culture est celui de Wolff et Haffen ([3]), enrichi par du sérum de Poulain. La technique du repli de membrane

EXPLICATION DES FIGURES.

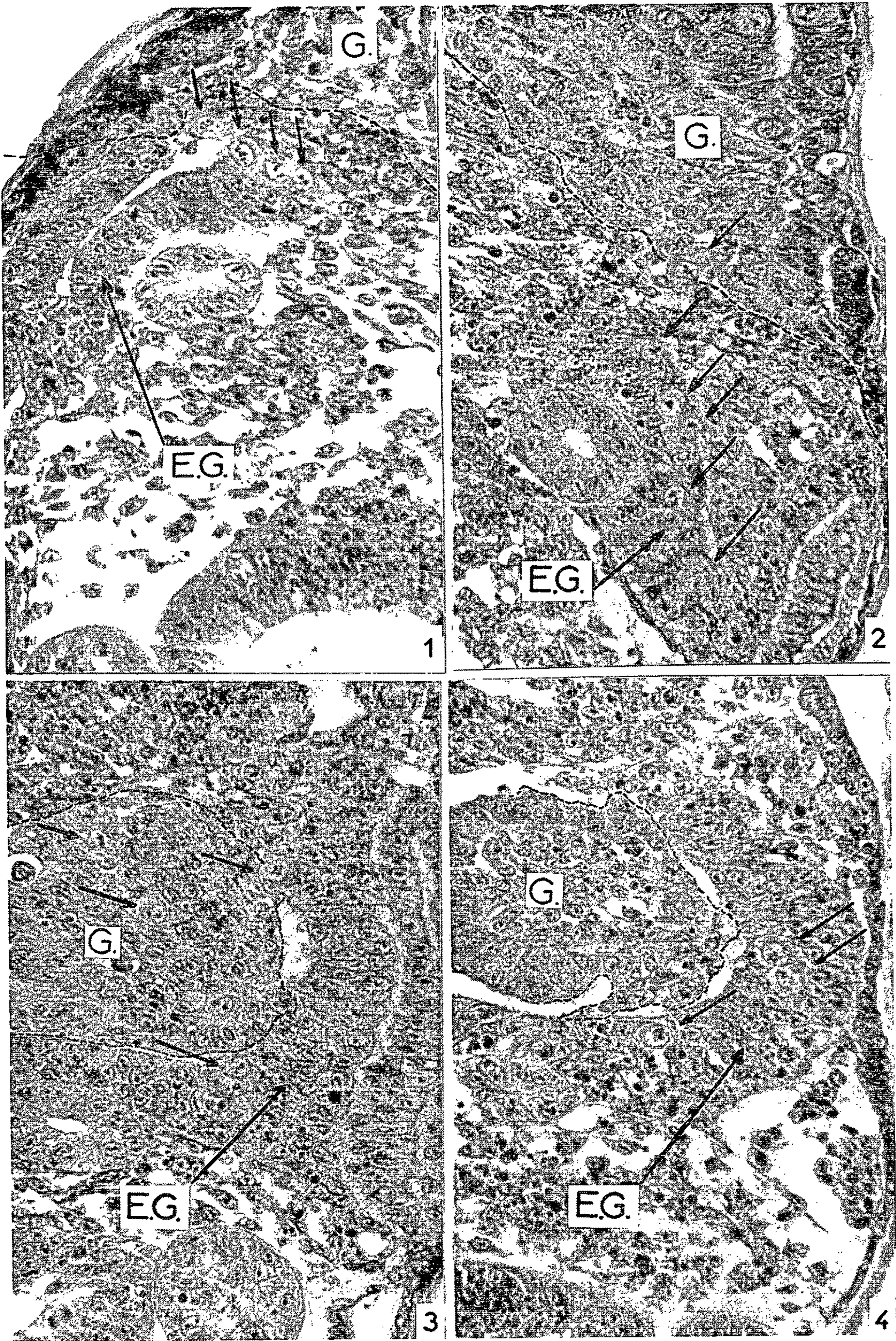
Fig. 1. — *Ex* 57 : Embryon de 28 somites. Gonade de 5 jours d'incubation. Quatre gonocytes pénètrent dans la région gonadique de l'hôte, au niveau de l'épithélium germinatif. 24 h de culture (G × 420).

Fig. 2. — *Ex* 86 : Embryon de 26 somites. Gonade de 6 jours d'incubation. Plusieurs cellules germinales d'origine exogène sont déjà installées dans l'épithélium germinatif de l'hôte. Un gonocyte en migration pénètre dans le mésenchyme au niveau de cet épithélium germinatif. D'autres éléments germinaux sont visibles dans le fragment de gonade. 24 h de culture (G × 420).

Fig. 3. — *Ex* 93 : Embryon de 30 somites. Gonade de 5 jours et demi d'incubation. Un gonocyte en migration s'échappe de son environnement gonadique et s'introduit dans l'épithélium germinatif de l'hôte. Dans l'angle cœlomique, on observe deux cellules germinales déjà installées 20 h de culture (G × 420).

Fig. 4. — *Ex* C 39 : Embryon de 24 somites. Gonade de 5 jours et demi d'incubation. Trois cellules germinales ont émigré et ont colonisé l'épithélium germinatif de l'hôte. 14 h de culture (G × 420).

(G, fragment de gonade gauche; E. G., épithélium germinatif. Les flèches courtes indiquent les gonocytes. Un pointillé souligne la limite entre les tissus de l'hôte et le fragment de gonade associé.)


G.
E.G.
1
G.
E.G.
2
G.
E.G.
3
G.
E.G.
4

vitelline (Ét. Wolff) (⁴) est utilisée dans la grande majorité des cas. Les échantillons fixés au mélange de « Bouin » et coupés à 5 μ sont colorés à l'hématoxyline-éosine.

Dans les expériences, on prélève la région gonadique d'un blastoderme précocement stérilisé et ayant différencié une trentaine de somites. On peut alors procéder de deux façons :

— soit déposer une mince lanière de gonade gauche embryonnaire contre cette région gonadique : c'est la technique employée pour les embryons qui figurent *en gras* dans le tableau ci-dessous;

		Nombre de gonocytes.			
			Côté expérimenté		
Embryon.	Gonade gauche (âge en jours).	Côté témoin.	en migration.	dans l'E. G.	Gonocytes ayant émigré.
Ex 49	5	0	3	12	15
Ex 57 (*)	5	19 + 53	27	85	184
Ex 63	7 1/2	0	11	0	11
Ex 67	4	0	5	9	14
Ex 69	7 1/2	1	5	9	14
Ex 70	4	0	5	5	10
Ex 75	5	1	18	24	42
Ex 77	5	0	8	0	8
Ex 79	5	0	30	43	73
Ex 80	5	0	6	1	7
Ex 83	5 1/2	0	21	21	42
Ex 85	6	0	17	24	41
Ex 86	6	0	70	67	137
Ex 87	6	0	20	17	37
Ex 89	6	0	9	4	13
Ex 93	5 1/2	0	28	127	155
Ex 96	6	0	24	36	60
Ex C 29	6	0	19	53	72
Ex C 30	6	0	7	30	37
Ex C 33	5 1/2	0	44	222	266
Ex C 38	5 1/2	0	30	98	128
Cx C 39	5 1/2	1	23	104	127

(*) *Remarques :* Pour cet unique cas, un fragment de gonade a été placé de chaque côté de l'explant gonadique. L'échantillon est accompagné de trois témoins (Ex 50, Ex 51, Ex 60) cultivés seuls et qui se sont révélés totalement stériles.

Chez trois embryons expérimentés, nous décelons un gonocyte dans l'épithélium germinatif témoin : dans les trois cas, la cellule germinale montre des signes de dégénérescence par radio-lésions.

— soit ouvrir la cavité cœlomique d'un côté et y introduire le fragment de gonade gauche *non dissocié;* la cavité cœlomique du côté expérimenté est refermée : la bandelette fertile reste ainsi en place tandis que l'on transfère l'ensemble sur le milieu de culture.

Dans les deux cas, sauf une exception (*), l'épithélium germinatif controlatéral sert de témoin pour le critère de stérilité. Les temps de culture varient entre 12 et 40 h.

1. *Observations histologiques.* — Les différentes étapes de l'émigration des gonocytes primaires et de leur installation dans l'épithélium germinatif de l'hôte sont observées dans des cas nombreux et divers. Sur la figure 1 de la planche annexe, nous voyons quatre gonocytes pénétrer dans la région gonadique, au niveau de l'épithélium germinatif. La figure 2 montre plusieurs cellules germinales d'origine exogène déjà installées dans l'ébauche gonadique de l'embryon stérilisé.

Les figures 3 et 4 illustrent les résultats obtenus grâce à la seconde technique d'association. Un gonocyte en migration s'échappe de son environnement gonadique normal et s'introduit dans l'épithélium germinatif étranger (*fig.* 3). L'image suivante présente une étape ultérieure : trois cellules germinales primaires ont émigré et colonisé l'épithélium germinatif de l'hôte (*fig.* 4).

2. *Résultats numériques.* — Afin de préciser l'importance numérique des faits observés, nous avons dénombré les gonocytes rencontrés dans les tissus de l'hôte.

Conclusions. — Ces expériences démontrent que les cellules germinales primaires conservent leur pouvoir migratoire après plusieurs jours d'évolution dans les gonades embryonnaires.

L'action à distance exercée par le jeune épithélium germinatif s'exprime par l'exode rapide des gonocytes primaires hors de la gonade laissée intacte. Les déplacements autonomes et orientés des gonocytes et l'installation de ceux-ci dans le territoire sexuel présomptif de l'hôte mettent en évidence un effet attractif spécifique de l'épithélium germinatif sur les éléments germinaux primaires.

Le pouvoir attractif de l'épithélium germinatif sur les cellules germinales primordiales apparaît comme un phénomène d'ordre chimiotactique.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) R. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3904.

(2) R. Dubois, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 51, 1962, p. 85-94.

(3) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(4) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

(Institut d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Sur l'ultrastructure du sinus veineux de Grenouille.* Note (*) de MM. **Boris Rybak**, **Helmut Ruska** et Mme **Carla Ruska**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les propriétés automatogènes et contractiles du sinus veineux de Grenouille, qui peuvent être modulées par l'innervation cardiaque extrinsèque, sont fondamentales pour le fonctionnement cardiaque et les travaux que nous avons entrepris sur l'ultrastructure nerveuse et musculaire de cette zone montrent qu'elle présente des particularités structurales remarquables.

Des sinus veineux de *Rana esculenta* adulte de printemps ont été préparés pour examen au microscope électronique Siemens Elmiskop I par fixation pendant 1 h dans une solution tamponnée renfermant 1 % d'acide osmique, après quoi ils ont été lavés dans la solution tampon et déshydratés dans l'acétone puis enrobés dans du « Vestopal W » qu'on polymérise à 60°C pendant 24 h.

1. En ce qui concerne les *éléments nerveux*, comme l'indiquent les figures 1 et 2, on trouve moins de fibres myélinisées (de signification vagale sans doute) que de fibres non myélinisées autour desquelles on note des cellules de Schwann formant des pertuis, des mésaxones [(1), (2)].

D'autre part, on remarque la présence de quelques petites mitochondries aussi bien dans les axones myélinisés que non myélinisés (*fig.* 1) et dans les figures 1 et 3 on reconnaît des neurofilaments. Dans le cytoplasme neuronique ganglionnaire on note (*fig.* 4) des éléments golgiens et un grand nombre de granules qui sont vraisemblablement des grains de lipofuscine [(3), (4), (5)].

2. En ce qui concerne les *éléments musculaires*, de l'ensemble de nos observations nous pouvons conclure essentiellement que le cytoplasme est pauvre en myofibrilles, fait qui étend les observations de Trautwein et Uchizono (6) sur les cellules du nœud sinoatrial électrographiquement identifié du cœur de Lapin; les cellules sinusales de la Grenouille — sauf de grandes aires nucléaires — sont exceptionnellement étroites et elles ne contiennent que quelques myofibrilles, parfois même une seule, ce qui généralise l'observation faite à ce propos par Viragh et Porte (7) sur les fibres du nœud de Keith et Flack de Rat. On décèle aussi de nombreuses vésicules et granulations, ces dernières étant peut-être des condensations de catécholamines, ce que des études ultérieures considéreront.

La musculature sinusale se caractérise encore par l'existence, aux extrémités des bandes Z, d'épaississements, de desmosomes (8). Par ailleurs

des disques intercalaires typiques sont *très rares* dans le sinus veineux, ce qui étend également les observations faites à ce propos par Trautwein et Uchizono.

La présence de grains de type lipofuscine dans les éléments nerveux rend sans doute compte d'un catabolisme, ces grains de lipofuscine étant interprétés notamment par Malkoff et Strehler ([4]) comme des produits complexes de déchets provenant peut-être de lysosomes.

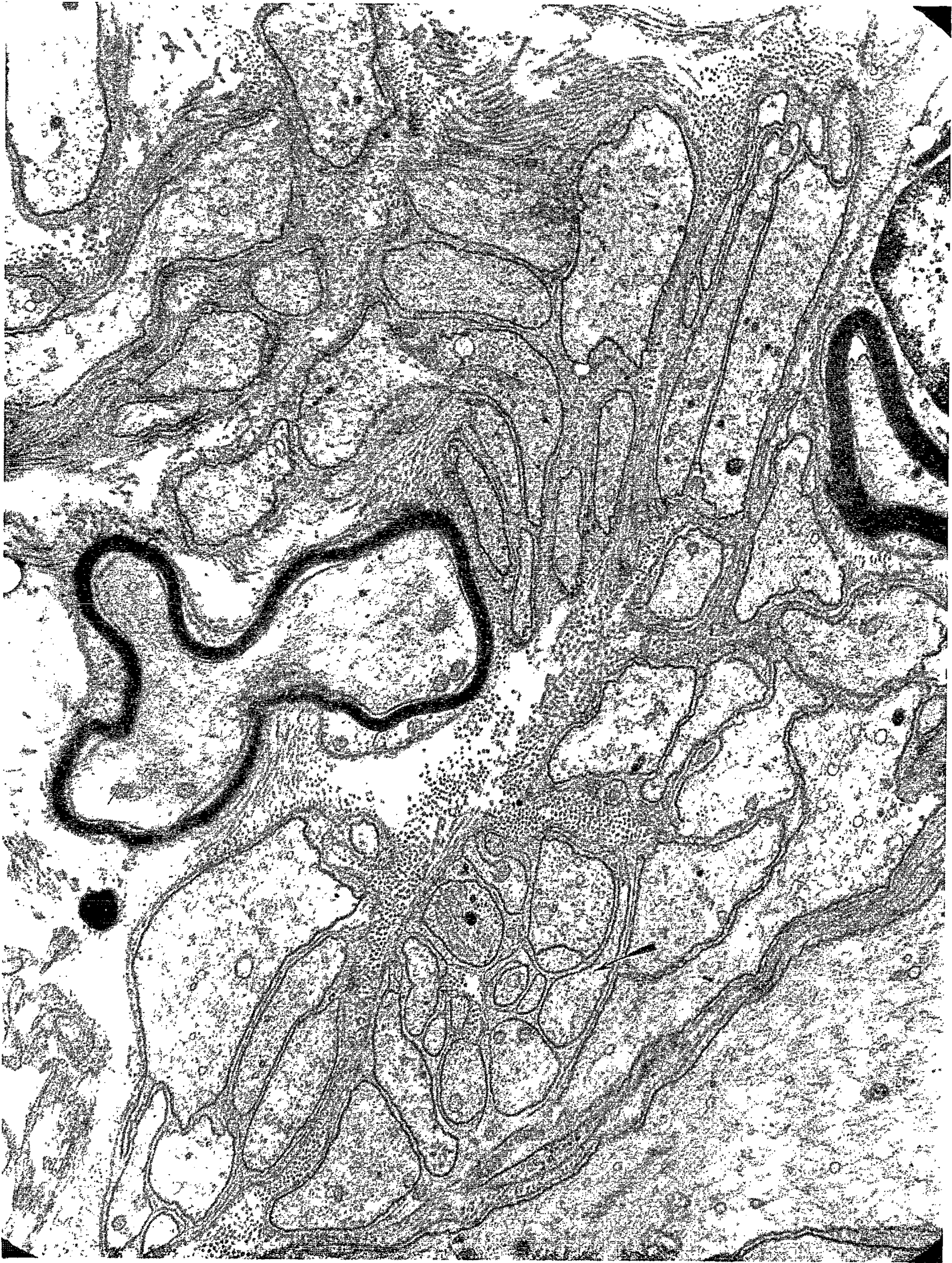
La paucité en myofibrilles, l'existence de desmosomes et la rareté des disques intercalaires, voire la présence de granules et vésicules, paraissent constituer la caractéristique d'ensemble des structures automatogènes cardiaques. Or, du point de vue électrophysiologique, les « pacemakers » se reconnaissent à une instabilité des potentiels de membrane [([9]), ([10])], phénomène qu'on retrouve d'ailleurs dans des cellules cardiaques embryonnaires de Poulet séparées par traitement à la trypsine et en contractions spontanées ([11]) (labilité électrique au sujet de laquelle nous pensons d'ailleurs que la dépolarisation diastolique succède à un stade d'hyperpolarisation). Précisément le rapport membrane plasmatique/myofibrilles est tel dans les « pacemakers » que les capacités électrogéniques (liées à la membrane) doivent dépasser les capacités mécanogéniques, de sorte que les cycles de dépolarisation — repolarisation, phénomène membranaire, auraient tendance à se faire mieux dans les cellules minces et peu musclées des « pacemakers » que dans les cellules ventriculaires particulièrement — plus musculeuses, donc proportionnellement moins riches en membranes — dont les capacités automatogènes sont restreintes à certaines zones très limitées chez la Grenouille ([12]). Il est notable d'ailleurs que la résistance électrique membranaire, minimale au moment de la phase ascendante du potentiel d'action intracellulaire, est maximale à la fin du plateau de repolarisation, c'est-à-dire au moment de la période systolique ([13]), de sorte que ce plateau serait à notre avis l'expression, au début, principalement d'un phénomène transmembranaire ionique ([14])

Explication des Figures.

Fig. 1 (G × 5 000). — Section transversale de nerfs du sinus veineux. Les nerfs myélinisés, à la bordure de myéline noire, tranchent sur l'aspect des nerfs non myélinisés (flèche) où l'on reconnaît des mésaxones.

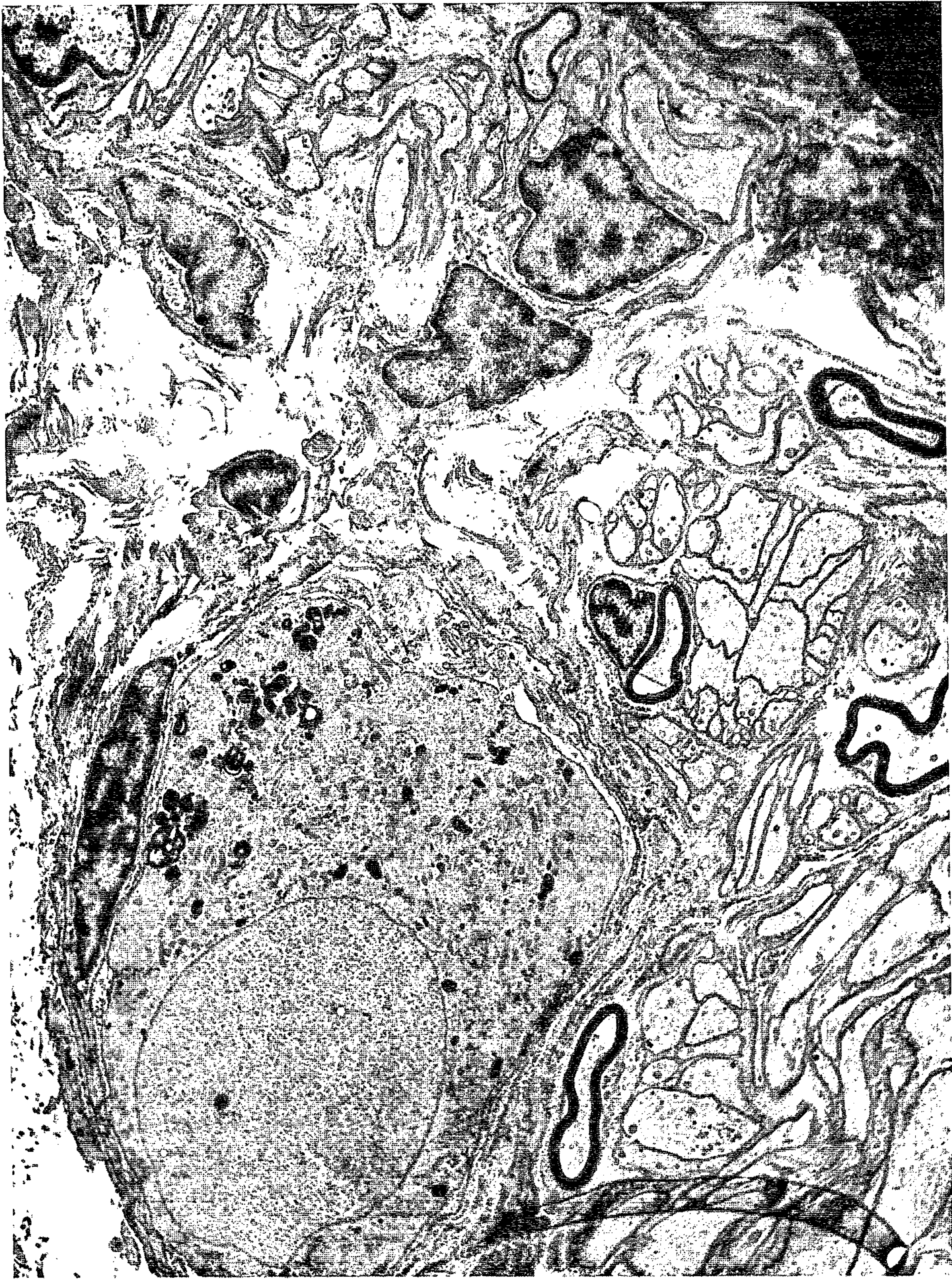
Fig. 2 (G × 1335). — Coupe dans un ganglion de sinus veineux. On reconnaît des cellules gliales, des cellules de tissu connectif, mouchetées, ainsi que des éléments mitochondriaux et lipofusciques.

Fig. 3 (G × 5 000). — La flèche indique une structure sinusale de type synaptique et l'on remarque aussi, dans l'espace triangulaire clair en haut et à droite, une cellule satellite d'une formation nerveuse.

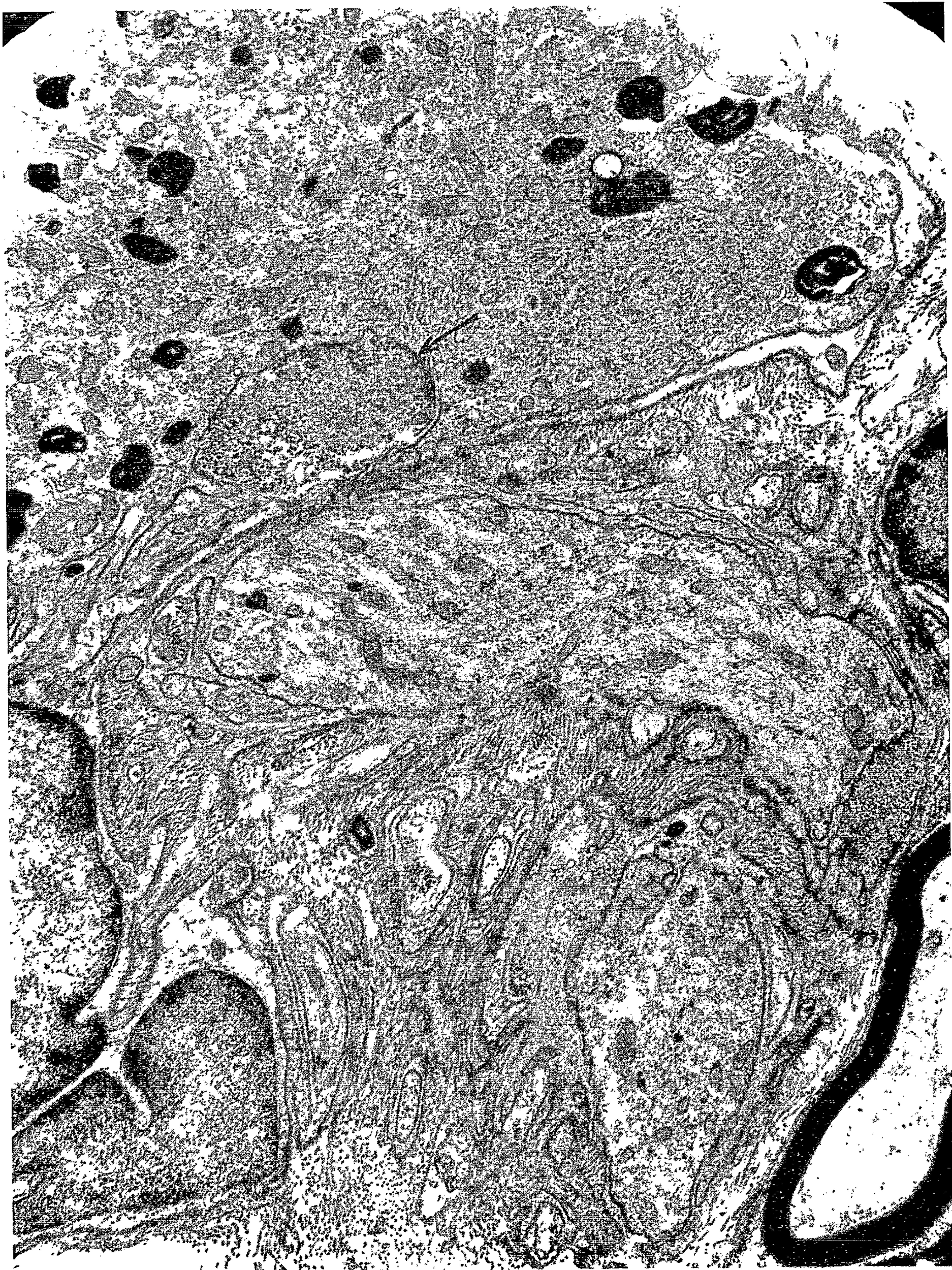


1

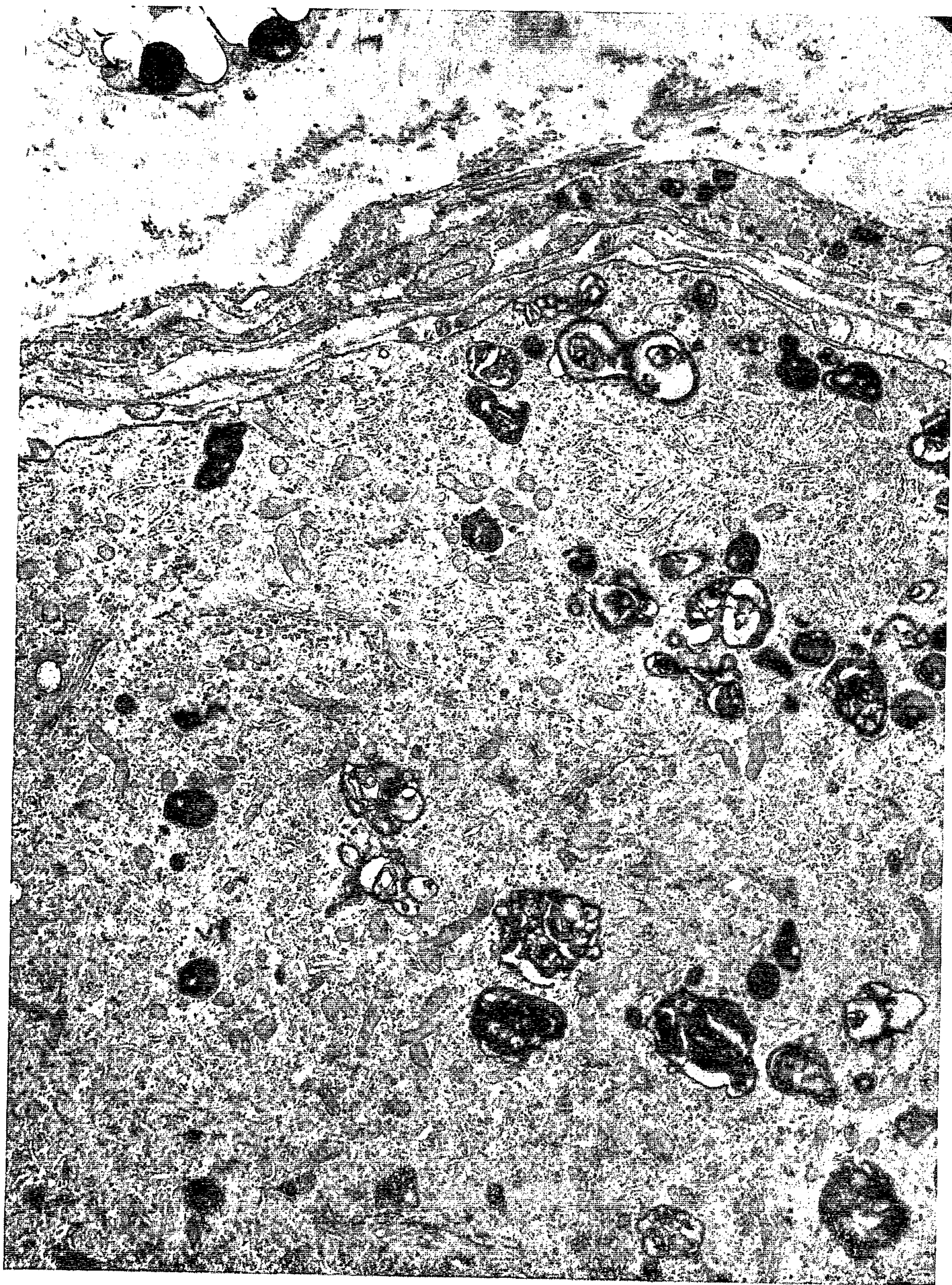
PLANCHE II.



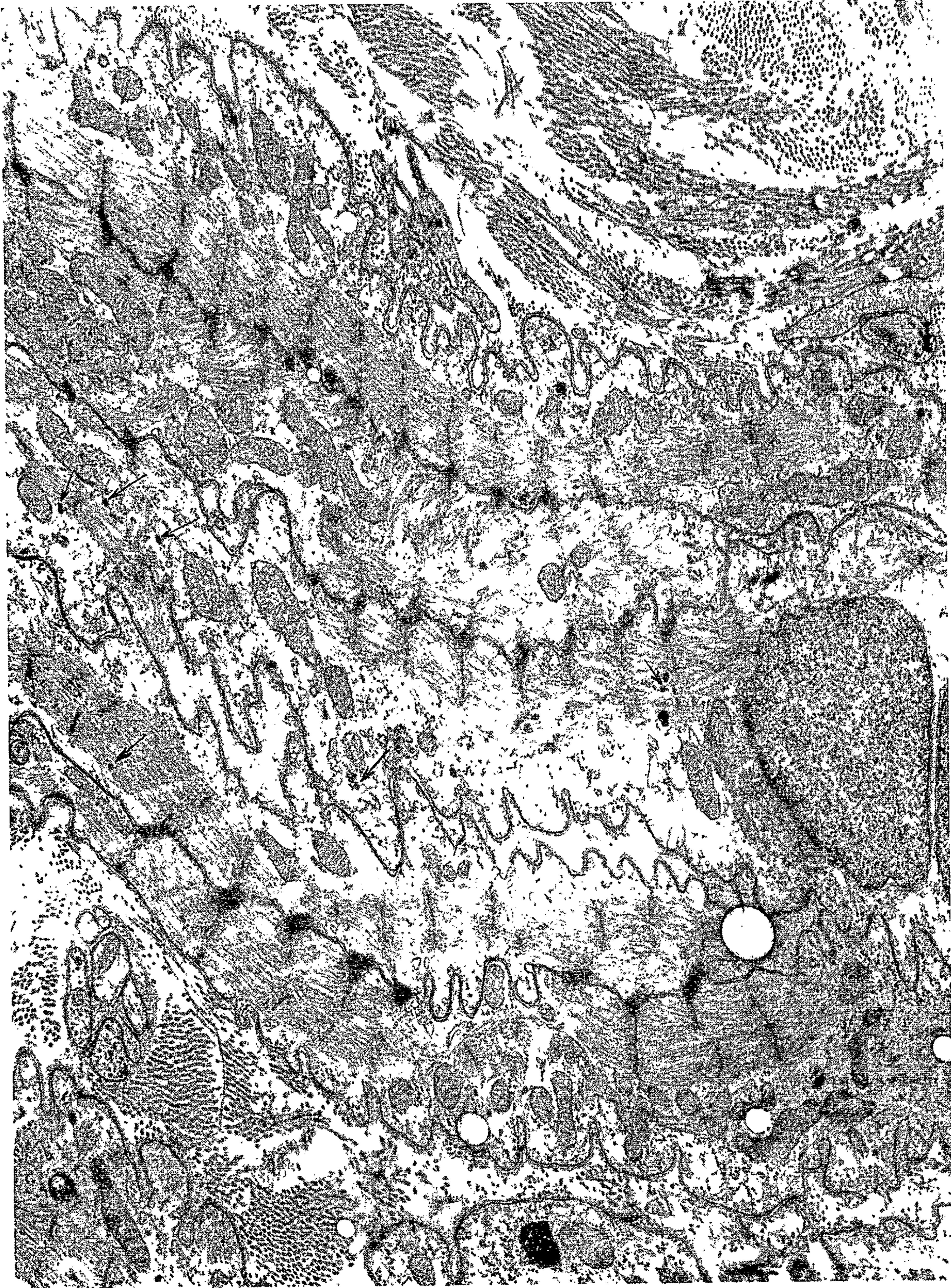
2



3



4



5

Fig. 4 (G × 5 000). — Grains de type lipofuscine de formes irrégulières; mitochondries et éléments golgiens dans le cytoplasme neuronique.

Fig. 5 (G × 5 000). — Éléments musculaires sinusaux montrant des digitations vraisemblablement dues à la contraction liée à la fixation. On remarque notamment : 1, l'existence d'axones non myélinisés; 2, l'étroitesse des cellules musculaires; 3, la présence d'épaississements desmosomiques; 4, celle de granules présentant un centre foncé et une bordure claire (flèche) et qui ressemblent à des grains de catécholamines.

et, à la fin, principalement d'une altération structurale des macromolécules fibrillaires et membranaires notamment. Quant à la conduction, elle serait favorisée dans les cellules sinusales par l'existence de desmosomes. Nous pensons que la microscopie électronique doit pouvoir apporter sa contribution pour élucider la validité de ces conceptions.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) H. S. GASSER, *J. gen. Physiol.*, 38, 1955, p. 709.
(2) J. D. ROBERTSON in *Regional Neurochemistry*, Pergamon Press Publ., 1961, p. 497.
(3) K. H. ANDRES, *Z. Zellforsch.*, 55, 1961, p. 2.
(4) D. B. MALKOFF et B. L. STREHLER, *J. Cell. Biol.*, 16, 1963, p. 611.
(5) S. BJÖRKERUD, *J. Ultrastr. Res.*, 1963, suppl. 5, 49 pages.
(6) W. TRAUTWEIN et H. UCHIZONO, *Z. Zellforsch.*, 61, 1963, p. 96.
(7) S. VIRAGH et A. PORTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2086.
(8) A. G. RHODIN, P. DEL MISSIER et L. C. REID in *The Myocardium, its Biochemistry and Biophysics*, American (New York) Heart Association, 1960, p. 349.
(9) T. C. WEST, *J. Pharmacol. Experiment. Therap.*, 115, 1955, p. 283.
(10) O. HUTTER et W. TRAUTWEIN, *J. gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 715.
(11) R. FÄNGE, H. PERSSON et S. THESLEFF, *Acta Physiol. scand.*, 38, fasc. 2, 1956, p. 173.
(12) B. RYBAK, *Arch. Mal. Cœur et Vais.* (sous presse).
(13) S. WEIDMANN, *J. Physiol.*, 115, 1951, p. 227.
(14) U. SJÖSTRAND *in La cardiologie dans le monde* (*Symposium international d'électrophysiologie du cœur*, Milan, XIII, 1963, p. 677).

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen*
et *Institut de Biophysique et de Microscopie électronique*
de l'Académie de Médecine de Düsseldorf.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Excrétion d'œstrogènes après hystérectomie durant la gestation ou pendant le cycle œstral.* Note (*) de MM. **Pierre Rombauts** et **François du Mesnil du Buisson** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Après hystérectomie à 70 jours de gestation chez la Truie on n'observe plus la forte excrétion d'œstrogènes du dernier tiers de la gestation. Après une durée comparable à celle de la gestation une légère augmentation d'excrétion se produit, correspondant à la poussée folliculaire des ovaires. Les ovaires ne sont donc probablement pas à l'origine des fortes sécrétions d'œstrogènes de la gestation. Les œstrogènes ne sont pas responsables de l'anabolisme protéique constaté après hystérectomie.

La Truie présente au cours de la gestation une courbe d'excrétion d'œstrogènes biphasique, tout à fait particulière à cette espèce ([2]). Le premier maximum se situe entre le 28e et le 31e jour de gestation. A ce stade le placenta est encore peu développé et sa concentration en œstrogènes faible ([3]). On pouvait donc penser que ces œstrogènes étaient d'origine ovarienne. Par contre, on admet généralement que les fortes productions de la deuxième partie de la gestation viennent du placenta. Chez la Femme l'origine placentaire des œstrogènes pendant la grossesse semble démontrée ([4]).

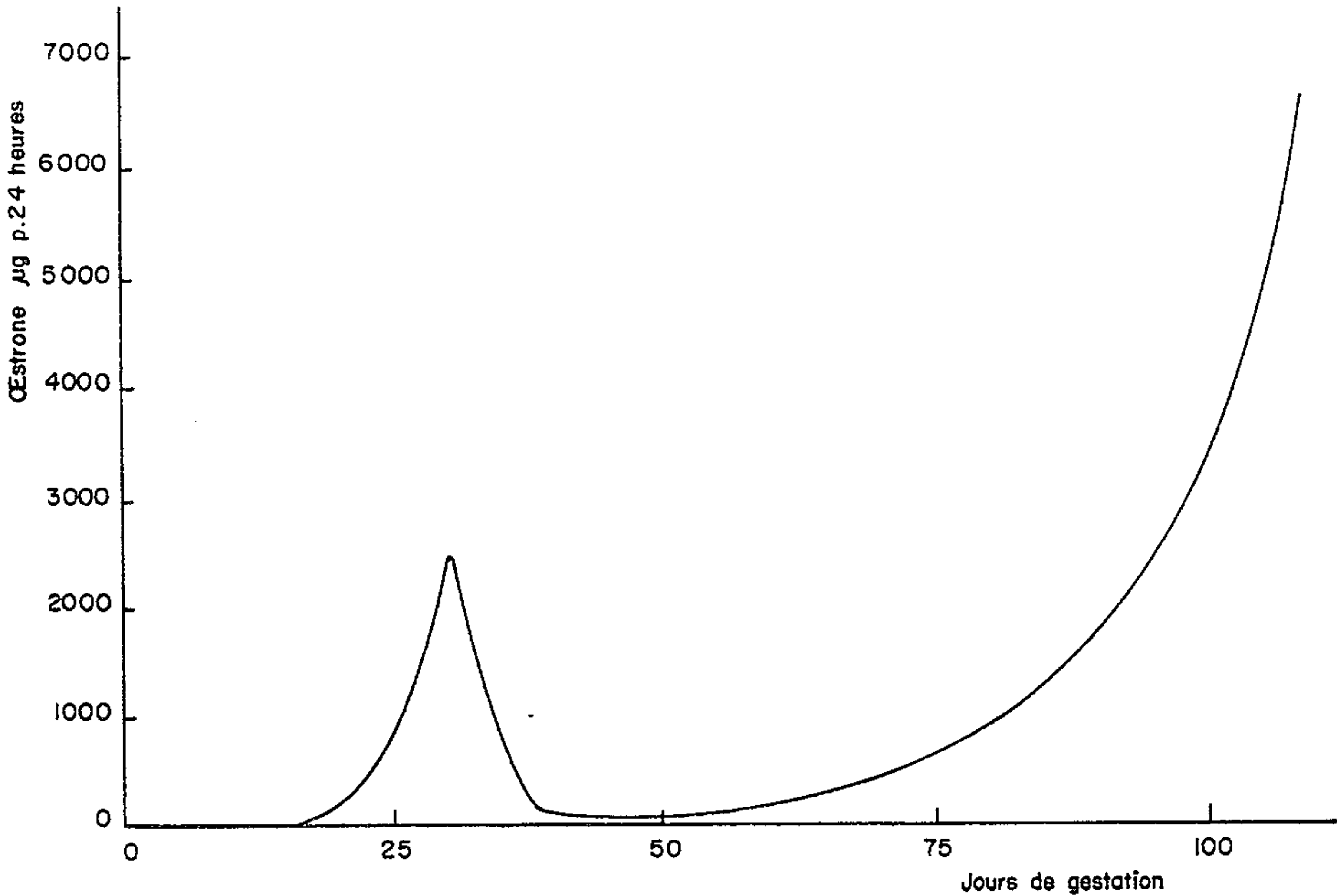
Or, chez la Truie, la deuxième augmentation des œstrogènes urinaires commence la 11e semaine de gestation en même temps que l'augmentation de l'anabolisme protéique. Chez les Ruminants les œstrogènes naturels ou de synthèse administrés pendant la période d'engraissement élèvent les rétentions azotées. On sait aussi que les œstrogènes stimulent la synthèse nucléique et protéique dans l'utérus. Nous nous sommes donc demandé si ces stéroïdes n'étaient pas responsables de l'anabolisme gravidique. Pour essayer de le démontrer nous avons cherché s'il ne pouvait y avoir une synthèse d'œstrogènes d'origine ovarienne pendant l'anabolisme suivant l'hystérectomie.

Les dosages d'œstrogènes ont été effectués sur les urines de 24 h par la méthode de Brown avec les faibles modifications indiquées précédemment ([2]). Nous ne donnons que les résultats d'œstrone, les faibles quantités d'œstradiol-17 β détectées étant à la limite de signification de la méthode. Les résultats sont donnés sans correction (pourcentage de récupération, 80 %). Une première expérience porte sur deux truies hystérectomisées à 70 jours de gestation (tableau I).

En comparant ces résultats avec la courbe moyenne des animaux gravides (*fig.* 1), nous retrouvons le premier maximum de la 5e semaine mais, après l'hystérectomie, les quantités d'œstrone restent extrêmement faibles jusqu'à la date prévue de parturition. A partir du 117e jour, moment où les corps jaunes maintenus jusque-là, commencent à régresser, on observe une légère augmentation d'excrétion, indice de la poussée folliculaire apparaissant sur l'ovaire à cette époque.

TABLEAU I.

Intervalle accouplement-prélèvement (jours).	Œstrone (µg par 24 h). Truie n° 1238.	Truie n° 1250.	Intervalle accouplement-prélèvement (jours).	Œstrone (µg) par 24 h). Truie n° 1238.	Truie n° 1250.
17.........	21,6		77-80.	5	5
24.........	559	-	82-87........	5	5
28.........	-	1569	92-94........	5	5
30-31......	1791	3269	97-101.......	5	5
32.........	-	1020	107-111......	10,8	40,0
34.........	-	460	117-118......	14,5	16,0
38-40......	148,5	73,3	121..........	25,5	-
45.........	95,3	-	125..........	22,7	39,5
52-56......	1,5	5	127..........	18,4	
59-63......	5	5	129..	14,5	
70.........	Hystérectomie				



Une deuxième expérience a porté sur deux animaux hystérectomisés au 7e jour de la phase lutéale du cycle œstral.

TABLEAU II.

Nombre de jours après l'œstrus.	Œstrone (µg par 24 h). Truie n° 1490.	Truie n° 1515.	Nombre de jours après l'œstrus.	Œstrone (µg par 24 h). Truie n° 1490.	Truie n° 1515.
20-21......	2,25	2,5	42.........	1,5	2,5
25.........	-	2,86	49.........	5,1	5,2
28-29......	5,5	9,0	90-91......	33,2	22,8
30-31......	2,8	8,5	97-98......	18,6	16,7
34.........	-	4,7	102........	7,3	9,3

Le premier maximum d'excrétion observé chez les gestantes au début de la 5e semaine n'apparaît plus, bien que les ovaires conservent leur aspect gravidique. Les valeurs trouvées entre 90 et 100 jours sont sans commune mesure avec celles de gestation et sont très certainement imputables à une poussée folliculaire, mais plus précoce que chez les truies hystérectomisées pendant la gestation.

Il est possible, qu'après hystérectomie, les sécrétions ovariennes ne soient pas les mêmes que pendant la gestation. Mais l'aspect morphologique de ces ovaires, le poids des corps jaunes, et leur contenu en progestérone sont très voisins de ceux des ovaires gravides ([5]). Non seulement les quantités totales d'œstrogènes, mais la concentration d'œstrogènes libres dans le tissu placentaire augmentent au cours de la gestation ([3]). Il est donc vraisemblable que, comme chez la Femme, les œstrogènes sécrétés à la fin de la gestation sont d'origine placentaire. Étant donné qu'après hystérectomie précoce le premier maximum d'excrétion d'œstrogènes à 30 jours n'apparaît plus, il est vraisemblable que cette première poussée œstrogénique ait également la même origine.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que les œstrogènes ne sont pas responsables de l'anabolisme protéique après hystérectomie. Ils ne sont donc vraisemblablement pas les agents de l'anabolisme gravidique maternel.

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine et M. A. Locatelli.

([2]) P. Rombauts, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 151-156.

([3]) P. Rombauts, *Comptes rendus*, 258, 1964 (à paraître).

([4]) K. J. Ryan, *Ann. J. Obst. Gynécol.*, 84, 1962, p. 1695-1713.

([5]) P. Rombauts, C. Piton, F. Pupin et F. du Mesnil du Buisson (données non publiées).

(*Laboratoire des Métabolismes*
et *Laboratoire de Physiologie de la Reproduction*,
C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude expérimentale des cellules à prolactine de la* pars distalis *de l'hypophyse chez le Singe* Macacus irus *F. Cuv.* Note (*) de M. **Christian Girod**, présentée par M. Robert Courrier.

La *pars distalis* de l'hypophyse du Singe *Macacus irus* F. Cuv. renferme des « cellules séreuses » présentant de grosses granulations érythrosinophiles après coloration par la méthode tétrachrome d'Herlant. Ces cellules subissent des variations quantitatives, naturelles ou expérimentales, caractéristiques : nombre réduit chez le mâle, développement chez la femelle surtout dans la seconde phase du cycle œstral, hyperplasie après traitement par la réserpine ou par l'œstradiol, accroissement numérique chez le mâle dont le parenchyme testiculaire a été détruit par le chlorure de cadmium. Les données de cytologie et de morphologie expérimentale conduisent à considérer ces éléments comme des cellules à prolactine.

Dans un récent Mémoire, Pasteels [1] a présenté une revue de différents travaux consacrés aux « recherches morphologiques et expérimentales sur la sécrétion de prolactine ». Cet auteur a étudié personnellement les cellules antéhypophysaires à granulations érythrosinophiles chez le Rat et dans l'espèce humaine, avec des techniques très diverses. Depuis quelque temps, nous avons abordé ce problème chez le Singe *Macacus irus* F. Cuv.; nous relatons dans cette Note les principaux résultats obtenus.

Matériel et méthodes d'étude. — Nos investigations portent sur des animaux intacts des deux sexes, ainsi que sur des singes sacrifiés après avoir été soumis à divers traitements expérimentaux : imprégnation œstrogénique de trois à quatre semaines [2], injections de réserpine pendant 12 à 15 jours (dose quotidienne de 250 μg par kilogramme de poids corporel), « castration chimique » par le chlorure de cadmium et examen des hypophyses trois semaines après l'injection [3], association du traitement par le chlorure de cadmium et par l'œstradiol. Les hypophyses, rapidement disséquées, ont été fixées au mélange de Bouin-Hollande-sublimé pendant 6 jours, coupées en série horizontalement à 3 et 5 μ. Diverses techniques histologiques ont été appliquées à ces coupes : ce sont essentiellement la coloration par la méthode tétrachrome d'Herlant [4], telle que Racadot [5] en a préconisé l'emploi, et accessoirement soit la réaction du P. A. S. [6] (avec ou sans contrecoloration par l'orange G) soit la réaction du bleu Alcian à pH 0,2 ou 3 après oxydation permanganato-sulfurique (avec ou sans réaction associée du P. A. S.).

Résultats. — La *pars distalis* de l'hypophyse du Singe *Macacus irus* renferme trois sortes de « cellules séreuses » pour reprendre l'expression d'Herlant [7], c'est-à-dire de cellules présentant une affinité pour des colorants acides tels que l'érythrosine ou l'orange G. Mais la méthode tétrachrome au bleu d'alizarine acide permet de distinguer aisément ces trois catégories : appartiennent à un premier groupe des cellules dont les granulations sont jaune ou jaune-orangé; ces cellules, très nombreuses, correspondent aux cellules α ou cellules somatotropes. Un deuxième groupe

comprend des cellules à granulations nettement érythrosinophiles; mais les dimensions des granulations permettent d'en distinguer deux catégories : l'une à très fines granulations, ou cellules ε, correspondant aux cellules corticotropes dont nous avons antérieurement donné une description morphologique et indiqué les circonstances expérimentales d'hyperplasie ([8]), l'autre à grosses granulations, ou cellules η, correspondant aux cellules à prolactine dont nous allons rapporter quelques circonstances d'apparition.

Chez le Singe mâle intact, les cellules à grosses granulations érythrosinophiles sont rares, de petites dimensions, généralement isolées les unes des autres et situées habituellement dans la moitié ventrale de la région antéro-médiane de la *pars distalis*. Chez la femelle intacte, une étude en cours nous a déjà permis de constater qu'elles sont plus nombreuses que chez le mâle et qu'on en observe davantage dans la phase post-ovulatoire du cycle œstral; elles ont, en règle générale, une taille supérieure à celle des cellules rencontrées chez le mâle quoique cette notion de dimensions reste contingente.

Aussi bien chez le mâle que chez la femelle, nous les avons vues se développer abondamment à la suite de deux traitements : après injection de réserpine et après administration d'œstradiol. Elles sont alors nombreuses, volumineuses; les unes sont bourrées de granulations; d'autres ont un aspect plus dégranulé; mais dans tous les cas l'image de l'appareil de Golgi est bien reconnaissable. Elles sont groupées par petits îlots et se rencontrent dans un territoire étendu : on en observe pratiquement dans toute la glande avec une prédominance cependant dans la région antérolatérale de la portion ventrale; elles sont situées soit au contact d'autres cellules séreuses, soit au voisinage de cellules « glycoprotidiques » (selon la classification d'Herlant). Dans l'antéhypophyse de ces singes nous avons remarqué l'existence de nombreuses images de mitoses, surtout après traitement par l'œstradiol; mais il nous a été difficile, sinon impossible, de classer avec précision ces éléments en division car ils étaient pratiquement dépourvus de granulations.

Chez le Singe mâle ayant reçu une injection de chlorure de cadmium trois semaines avant le sacrifice, nous avons observé une hyperplasie de la lignée des cellules à grosses granulations érythrosinophiles. Ces éléments ont des caractères en tous points comparables à ceux des cellules correspondantes décrites chez les singes traités par l'œstradiol. D'ailleurs, chez des singes recevant de l'œstradiol après l'injection de chlorure de cadmium, c'est un seul type de cellules à grosses granulations érythrosinophiles qui s'est développé.

Ainsi les caractères cytologiques de ces cellules à grosses granulations érythrosinophiles au tétrachrome d'Herlant, joints aux circonstances expérimentales qui entraînent leur hyperplasie, nous conduisent à les considérer comme des cellules à prolactine. Elles se rapprochent en effet

d'un type homologue décrit par Pasteels [(1), (9)] chez le Rat et chez l'Homme, par Racadot (10) chez le Cobaye, par Bugnon [(11), (12)] et par Bugnon et Racadot (13) chez le Porc, par Racadot [(14), (15)] chez la Brebis. Mais nous n'avons pas observé, dans nos conditions d'étude expérimentale, l'agencement de ces cellules en cordons d'aspect tubulo-alvéolaire comme Bugnon (12) ou Racadot (15) l'ont rencontré chez des femelles en fin de gestation ou au début du *post partum.* Remarquons également que chez le Hamster traité aux œstrogènes par implantation de « pellets » d'œstradiol, Racadot (16) n'a vu apparaître cette prolifération des cellules à granulations rose orangé (correspondant en fait aux cellules à prolactine) qu'après « implantation de longue durée » (plus de six mois d'imprégnation hormonale).

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439-553.

(2) Nous réalisons cette imprégnation œstrogénique par inclusion sous-cutanée, dans la région abdominale, d'un comprimé d'implantation dosé à 20 mg d'œstradiol. Les Laboratoires Roussel nous ont fourni les « pellets » utilisés dans nos expériences.

(3) Nous avons montré que, chez le Singe *Macacus irus*, une seule injection de chlorure de cadmium provoque rapidement une destruction de la lignée séminale et, à un moindre degré pour le temps d'observation envisagé, une atteinte morphologique des cellules de Leydig s'accompagnant d'une atrophie des vésicules séminales. *Cf.* C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, séance de janvier à Lyon.

(4) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37-44.

(5) J. Racadot, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16-20.

(6) P. A. S. = Periodic-Acid-Schiff.

(7) M. Herlant, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, éd. par J. Benoit et C. Da Lage, éd. du C. N. R. S., 1963, p. 74-86.

(8) C. Girod, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1157.

(9) J. L. Pasteels, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, éd. par J. Benoit et C. Da Lage, éd. du C. N. R. S., 1963, p. 137-144.

(10) J. Racadot, *Anat. Anz.*, 109, 1960-1961, p. 604-608.

(11) C. Bugnon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3483-3486.

(12) C. Bugnon, *Arch. Anat. Histo. et Embryo.*, 47, 1963, p. 395-407.

(13) C. Bugnon et J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1934-1937.

(14) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 729-732.

(15) J. Racadot, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, éd. par J. Benoit et C. Da Lage, éd. du C. N. R. S., 1963, p. 33-45.

(16) J. Racadot, *C. R. Ass. Anat.*, n° 120, 1964, p. 1145-1152.

(Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, avenue Rockefeller, Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Synthèse de l'hormone mélanophorotrope par l'hypophyse de la Truite* in vitro. Note (*) de M[lle] **Bridget Ingeborg Baker**, présentée par M. Robert Courrier.

Des hypophyses de Truite sont mises en culture organo typique sur milieu anhormonal pendant 4 à 28 jours; on dose ensuite MSH dans les hypophyses et dans le milieu. On constate une synthèse et une excrétion de MSH *in vitro*, même après la disparition de tout signe de neurosécrétat, donc en absence de tout contrôle hypothalamique. On en conclut que les cellules à MSH de la Truite possèdent une activité sécrétrice autonome.

De nombreuses expériences indiquent que chez les tétrapodes les cellules à MSH de la *pars intermedia* de l'hypophyse, comme les cellules à prolactine de la *pars distalis*, possèdent une activité autonome importante. Cette activité est normalement plus ou moins freinée par l'hypothalamus. La suppression de l'influence hypothalamique entraîne une hyperactivité de ces cellules avec une forte sécrétion d'hormone. Ceci a été démontré chez le Rat ([1]), plusieurs Amphibiens ([2]) et chez l'Élasmobranche *Scylliorhinus* ([3]). Chez les Téléostéens, cependant, il n'y a que très peu d'information concernant le contrôle hypothalamique de la sécrétion de MSH par l'hypophyse. Une étude histologique de l'hypophyse de la Truite cultivée sur milieu gélosé anhormonal ([4]) n'a pas permis des conclusions nettes concernant l'activité *in vitro* des cellules de la méta-adénohypophyse, région considérée comme l'homologue de la *pars intermedia*. Les expériences décrites ici sont destinées à établir le pouvoir sécréteur des cellules à MSH de l'hypophyse de la Truite en culture.

Deux séries d'expériences ont été faites :

Première série (tableau I). — Chaque hypophyse est coupée en deux moitiés : l'une, servant de témoin, est fixée tout de suite dans l'acétone à 0°C; l'autre est mise en culture organotypique sur milieu gélosé anhormonal ([4]) selon la méthode de Wolff et Haffen. A chaque repiquage, tous les 2 jours, l'ancien milieu est récupéré dans l'acétone et conservé à 0°C. A la fin de l'expérience les moitiés d'hypophyses cultivées sont fixées dans l'acétone comme les témoins. La teneur en MSH des hypophyses et des milieux est ensuite dosée par la méthode de Burgers ([5]), utilisant la peau d'*Anolis carolinensis* in vitro. Pendant cette série d'expériences nous avons cherché à prolonger la durée de culture. Nos études précédentes ont, en effet, montré que, même après 14 jours de culture, il reste toujours une certaine quantité de neurosécrétat dans la neurohypophyse. Or, il est possible que la libération du neurosécrétat influence l'activité cellulaire. Puisque, chez les Téléostéens, il n'est pas possible de séparer la neurohypophyse de l'adénohypophyse, nous avons cherché à prolonger la durée de culture (28-42 jours), afin d'obtenir la disparition

TABLEAU I.

Première série d'expériences.

Expérience.	Nombre d'hypophyses sur chaque milieu.	Durée de culture (jours).	MSH dans l'hypophyse ([a]). Moitié non cultivée UA*	Moitié cultivée UA*	Total MSH ([b]) dans milieu/demi-hypophyse UA*.	Perte en MSH/demi-hypophyse UA*.
A (i)	4	6	1926	315	825	786
A (ii)	4	6	1253	166	1100	–
B	4	10	7295	551	1016	5728
C	4	14	4855	255	1560	3040
D (i)	4	28	4812	229	1386	3197
D (ii)	4	28	5197	219	1365	3613
E (i)	4	30	Histologie		1310	–
E (ii)	4	30	Histologie		1151	–

([a]) Chaque demi-hypophyse est dosée séparément. Le nombre donné représente la moyenne de quatre demi-hypophyses.

([b]) Le nombre donné est le MSH total dosé dans le milieu divisé par le nombre de demi-hypophyses cultivées sur ce milieu. Il correspond théoriquement à l'hormone excrétée par une demi-hypophyse.

UA*, Unités Anolis : la quantité de MSH/par millilitre nécessaire pour obtenir une réponse liminaire dans une demi-heure.

TABLEAU II.

Deuxième série d'expériences.

Expérience.	Nombre d'hypophyses sur chaque milieu.	MSH dans l'hypophyse. Moitié (*a*). Courte durée de culture UA*.	Moitié (*b*). Longue durée de culture UA*	Différence *a* - *b*.	Total MSH dans milieu excrétée par (*b*) après fixation de (*a*) UA*.
B	3	238 (4 j.)	69 (16 j.)	169	
		138 (4 j.)	75 (16 j.)	63	
		124 (4 j.)	94 (16 j.)	30	
				Total : 262	1573
C	2	90 (6 j.)	65 (16 j.)	25	
		90 (6 j.)	50 (16 j.)	40	
				Total : 65	810
D	2	47 (6 j.)	47 (28 j.)	–	
		154 (6 j.)	71 (28 j.)	83	
				Total : 83	3175

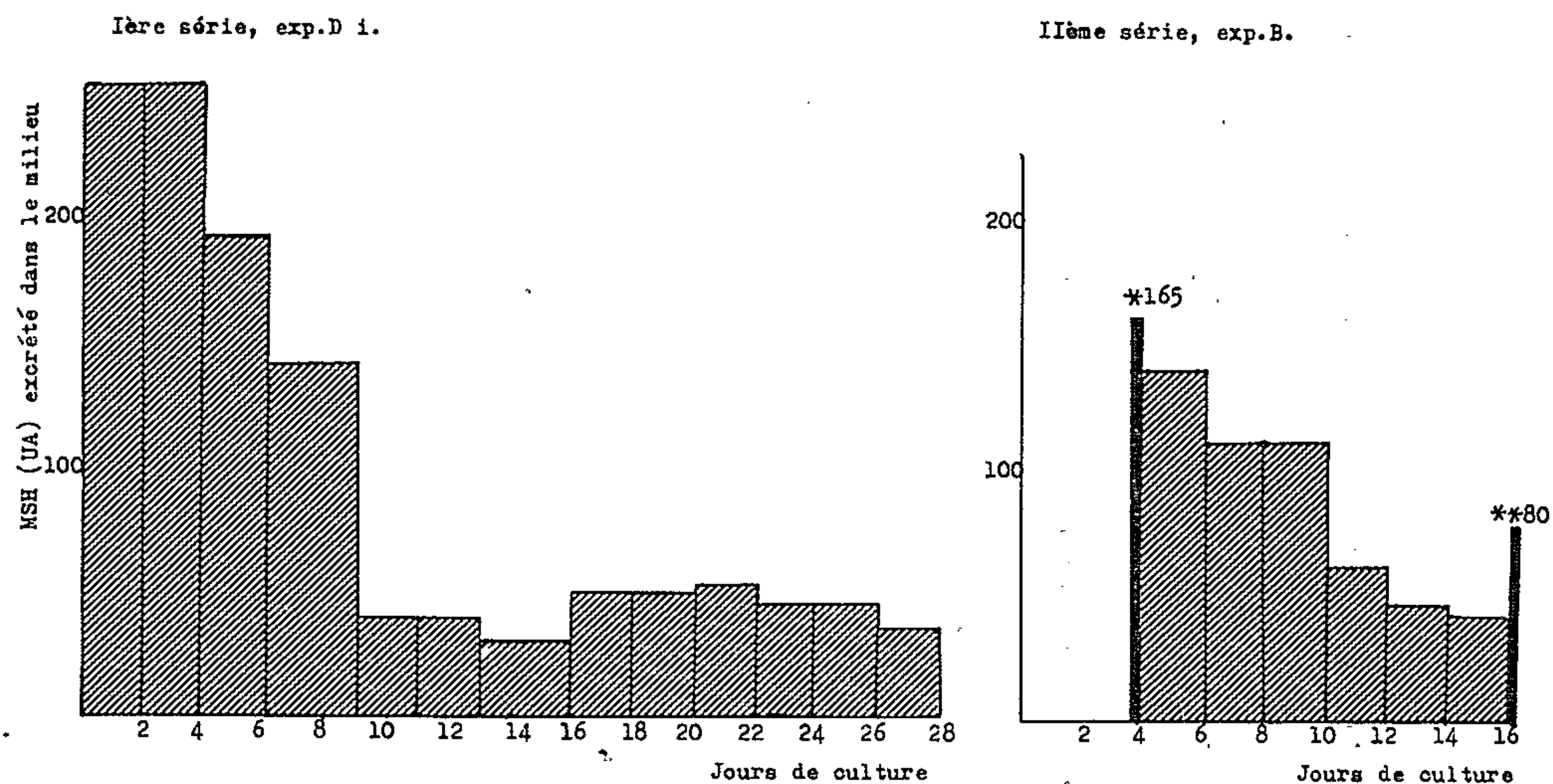
complète du neurosécrétat; 32 hypophyses ont été utilisées pour les dosages; 8 hypophyses sont fixées dans le mélange de Bouin-Hollande sublimé pour une étude histologique.

Deuxième série (tableau II). — Chaque moitié d'hypophyse est mise en culture. Une moitié est fixée dans l'acétone après 4 ou 6 jours de culture, l'autre après 16 ou 28 jours. La récupération des milieux et les dosages sont effectués comme précédemment.

Résultats. — Nous avons montré antérieurement ([1]) que les cellules de la méta-adénohypophyse, souvent fortement granulées lors de la mise

en culture, sont déjà partiellement dégranulées après 2 jours de culture, et complètement dégranulées après 6 jours. Après 6 semaines, bien qu'il n'y ait aucune trace du nécrose, les cellules du centre de la glande sont plus petites, avec un noyau plus irrégulier que les cellules de la périphérie, qui paraissent même plus actives qu'après une semaine de culture. Au niveau de la neurohypophyse on observe toujours du neurosécrétat après 2 semaines de culture, mais il n'en reste aucune trace après 4 semaines.

Les dosages de MSH démontrent une libération d'hormone dans le milieu pendant toute la durée de culture (^{a}). L'analyse par histogramme des quantités de MSH libérées dans le milieu en fonction du temps (*figure*)



Variation de la quantité de MSH
excrétée dans le milieu de culture par demi-hypophyse (^{a}).

////// MSH excrétée dans le milieu.

▬ MSH dosée dans les hypophyses.

★ 165, Moyenne des teneurs en MSH de trois demi-hypophyses après 4 jours de culture.
★★ 80, Moyenne des teneurs en MSH des trois autres demi-hypophyses (correspondant à ★) après 16 jours de culture.

(^{a}) Pendant l'expérience Di (1re série), quatre demi-hypophyses ont été cultivées sur le même milieu.

Pendant l'expérience B (2e série), trois demi-hypophyses ont été cultivées sur le même milieu.

Pour mieux comparer les résultats, ils sont rapportés à l'excrétion d'une demi-hypophyse; donc les courbes correspondent au 1/4 ou 1/3 du total de MSH dosée dans le milieu (*voir* tableaux I et II).

montre que : (i) l'excrétion, très importante pendant les premiers jours de culture, décroît progressivement jusqu'au 8e ou 12e jour; (ii) au-delà de cette période, le taux d'excrétion est plus faible, mais reste sensiblement constant. La sécrétion d'hormone dans les milieux est accompagnée par une chute de la teneur en MSH des hypophyses cultivées (tableaux I et II). Cette chute, brutale avant le 4e jour de culture est ensuite plus lente. Ceci s'accorde avec la dégranulation des cellules. En outre (tableau II),

la comparaison de la teneur en MSH d'une moitié d'hypophyse cultivée pendant 4 ou 6 jours avec celle de la deuxième moitié de la même glande cultivée pendant 16 ou 28 jours montre que la quantité de MSH libérée dans le milieu pendant cette période est bien supérieure à la chute de la teneur en MSH de l'hypophyse pendant la même période. La plupart de MSH sécrétée après le 4e jour provient donc d'une synthèse *in vitro*.

Discussion. — Ces résultats suggèrent que : (i) pendant les premiers jours de culture la glande libère une grande quantité de MSH préalablement stockée; (ii) après cette période, il y aurait une plus lente libération de MSH synthétisée *in vitro*. La continuation de la libération d'hormone jusqu'au 28e et même 42e jour après la disparition du neurosécrétat, indique que la synthèse peut se poursuivre en l'absence de facteurs hypothalamiques.

Cependant, notre première série d'expériences (tableau I) montre que la quantité de MSH contenue dans une demi-hypophyse non cultivée est bien supérieure à celle qui est dosée dans les milieux de culture et dans l'autre demi-hypophyse cultivée pendant 6 à 28 jours. On constate donc une grande perte d'hormone. Ceci peut provenir des diverses manipulations de la culture, ainsi que d'une possible dégradation de l'hormone dans le milieu. On remarque d'ailleurs que la perte est d'autant plus grande que la teneur en MSH des hypophyses au début des expériences est élevée. L'existence de cette perte peut masquer le phénomène de synthèse mis en évidence de manière certaine dans notre deuxième série d'expériences.

Nos résultats montrent que l'hypophyse de la Truite, comme celle des Tétrapodes, peut synthétiser MSH en l'absence de tout facteur hypothalamique. Notons, cependant (*figure*), que la synthèse semble être plus marquée au début de l'expérience. Cette diminution de l'activité de synthèse reflète peut-être une insuffisance de nutrition ou d'oxygène au centre de la glande, comme le suggère l'aspect moins actif des cellules situées dans cette région après 4 semaines de culture. Nous tentons maintenant de préciser l'influence des extraits hypothalamiques sur la synthèse de MSH *in vitro*, comme cela a été fait récemment pour les cellules à prolactine chez le Rat et chez l'Homme [(7), (8)].

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) E. Anderson et W. Haymaker, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 33, 1935, p. 313.
(2) W. Etkin, *Gen. Comp. Endocrinol.*, suppl. n° 1, 1962, p. 148.
(3) J. Mellinger, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 3, 1963, p. 26.
(4) B. I. Baker, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3356.
(5) A. C. J. Burgers, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 698.
(6) Le milieu gélosé, sans culture, n'exerce aucun effet sur les mélanophores.
(7) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3074.
(8) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

BIOCHIMIE. — *Étude de la métachromasie de l'éosine en présence d'histones.* Note (*) de M. **Jacques Loeb**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On montre que l'addition de traces d'histones modifie le spectre d'absorption d'une solution d'éosine. Ce phénomène de métachromasie est décrit et discuté.

Sous le nom de métachromasie de l'éosine P. May ([1]) a désigné les modifications du spectre d'absorption d'une solution d'éosine provoquées par l'addition à faible concentration de certaines substances dites « chromotropes ». Celles-ci possèdent des groupes cationiques en solution aqueuse et sont de nature colloïdale, les unes sont des substances de haut poids moléculaire (sérumalbumine, sulfate de protamine), les autres sont des colloïdes d'association : chlorure de dodécyldiméthylbenzylammonium.

Nous avons observé que les histones, protéines basiques apparentées aux protamines provoquent également la métachromasie de l'éosine.

Nous nous proposons dans ce travail de décrire ce phénomène et de préciser l'influence de quelques facteurs.

Matériel et méthodes. — *Solution d'éosine.* — On prépare une solution mère d'éosine à la concentration de $1,625.10^{-4}$ M dans un des trois tampons phosphates de pH 7,1 et de molarité 0,01, 0,05 et 0,5 M. Cette solution est gardée à l'obscurité.

Histones de thymus de veau. — Les histones totales sont préparées suivant la technique de Butler et coll. ([2]).

Les histones obtenues sont dialysées puis lyophylisées. Une analyse d'acides aminés par chromatographie sur colonne indique que la préparation obtenue contient 23 % de lysine, 9 % d'arginine. Les dosages de tryptophane suivant la méthode de Furth et Dische ([3]) indiquent l'absence de cet aminoacide.

L'électrophorèse en gel d'amidon des préparations à différents pH donne les bandes caractéristiques des histones.

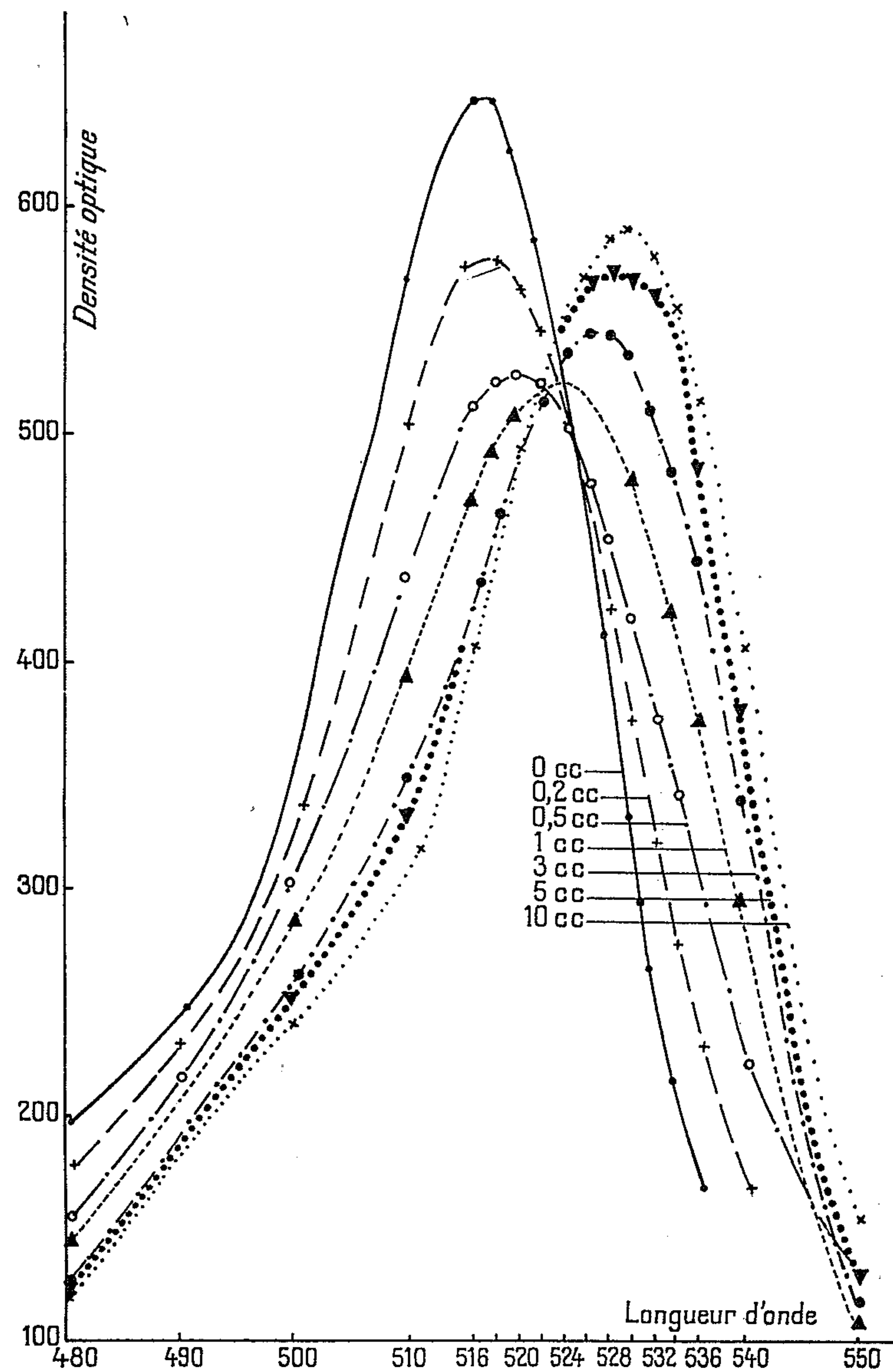
Les différentes fractions d'histones : histones riches en lysine, histones modérément riches en lysine, histones riches en arginine ont été préparées également à partir de thymus de veau suivant la méthode de Johns et Butler ([4]).

Des histones de foie de rat ont été préparées suivant la méthode de Butler et coll. ([2]) à partir de noyaux isolés suivant la technique de Chauveau et coll. ([5]).

Partie expérimentale. — A 1 ml de solution mère d'éosine dans du tampon phosphate pH 7, 1, 0,05 M on ajoute des quantités croissantes d'une solution d'histones totales à 0,5 %, dans le même tampon. On complète à 25 ml avec le tampon et l'on trace les spectres d'absorption

sous 1 cm d'épaisseur. La concentration en éosine est de $0,650.10^{-5}$ M.

Les expériences ont été faites en ajoutant 0,2 à 5 ml de la solution d'histone, ce qui correspond à des concentrations finales allant de 40 μg/ml à 1 mg/ml.



L'examen des courbes (*fig.*) montre que les spectres d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Le maximum d'absorption passe de 516 mμ pour l'éosine pure à 524 mμ pour 0,2 mg/ml d'histone, (ce qui correspond au passage de l'orange au rose foncé) et 530 mμ pour 1 mg/ml. On constate d'ailleurs que 530 mμ est la limite de la longueur d'onde du maximum lorsqu'on augmente la concentration en histones.

L'absorption à 530, 536 et 540 mμ croît en fonction de la concentration en histones. Tandis qu'à 516 mμ au contraire l'absorption est fonction décroissante de la teneur en histones.

En changeant la molarité du milieu on observe peu de changement; Toutefois la métachromasie est plus accentuée à 0,01 M et plus faible à 0,5 M.

Spécificité du phénomène. — La métachromasie de l'éosine est provoquée par les différentes classes d'histones : histones riches en lysine, riches en arginine, moyennement riches en lysine. Ceci a été observé avec des préparations purifiées des histones des différents types et peut être mis plus simplement en évidence par électrophorèse en gel d'amidon d'une préparation d'histones totales.

Les différentes bandes se colorent en rose par l'éosine et la coloration est superposable à celle obtenue par un colorant classique des protéines comme l'amidoschwartz; cette coloration qui a l'avantage d'être presque instantanée peut être employée pour la caractérisation des histones après électrophorèse.

Cette réaction est relativement spécifique. Parmi les protéines basiques essayées, ribonucléase pancréatique, trypsine, chymotrypsine, lyzozyme, histones, protamines, seules ces trois dernières provoquent la métachromasie de l'éosine. Parmi les protéines neutres ou acides que nous avons examinées, seule la sérumalbumine réagit.

Nous avons étudié l'influence de différents facteurs sur la métachromasie.

Force ionique : La métachromasie est augmentée à faible force ionique et diminuée à forte force ionique.

pH : pas de changements appréciables entre les pH 2 et 11.

Les solvants organiques comme l'alcool, l'éther, le chloroforme suppriment la métachromasie. Des macromolécules comme l'héparine ou le sulfate de dextrane suppriment la métachromasie de l'éosine avec les histones, tandis que le DNA est sans action.

Le complexe éosine-histone est très sensible à l'action de l'héparine alors que le complexe éosine-albumine ne l'est pas.

Par ailleurs si l'on chauffe 10 mn à 100° des solutions d'albumine et d'histone, la métachromasie de l'éosine avec l'albumine est fortement réduite tandis qu'il n'y a pas de changement avec l'histone.

Une hydrolyse ménagée des histones par la trypsine supprime la métachromasie.

Discussion. — Si la métachromasie des colorants basiques tels que le bleu de toluidine est connue et étudiée depuis longtemps, celle des colorants acides comme l'éosine a fait l'objet de peu de travaux. P. May [1] a montré que la métachromasie de l'éosine avec l'albumine était due à une fixation de l'éosine sur l'albumine. Il est vraisemblable qu'il en est de même pour les histones. La métachromasie de l'éosine peut servir

dans certaines limites à la caractérisation des histones. Nous avons vu qu'on pouvait la différencier aisément de celle due à l'albumine par l'action de l'héparine qui précipite les histones et supprime la métachromasie, alors qu'elle n'interfère pas avec le complexe éosine-albumine. De plus la métachromasie de l'éosine avec les histones n'est pas modifiée par le chauffage à 100° tandis que celle provoquée par l'albumine est sensiblement réduite dans ces conditions.

Par ailleurs l'interaction des colorants avec les macromolécules peut apporter d'utiles renseignements sur la structure de ces dernières et leur liaison avec d'autres molécules. Il est remarquable que le DNA ne modifie pas la fixation de l'éosine sur les histones. Ce qui semble impliquer que les sites de fixation sont différents.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) P. May, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1347.
(2) J. A. V. Butler, P. F. Davison, D. W. F. James et K. W. Shooter, *B. B. A.*, 13, 1954, p. 224.
(3) M. Furth et Z. Dische, *Biochem. Z.*, 146, 1924, p. 275-296.
(4) E. W. Johns et J. A. V. Butler, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 15.
(5) J. Chauveau, Y. Moulé et C. Rouiller, *Exptl. Cell. Res.*, 11, 1956, p. 317.

(Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Disponibilité en phosphore énergétique, biosynthèse du caoutchouc et productivité de l'*Hevea brasiliensis. Note (*) de M. **Jean d'Auzac**, présentée par M. Georges Champetier.

Il existe une relation étroite entre la disponibilité en phosphore énergétique labile du latex, le pouvoir d'incorporation du phosphore minéral dans le phosphore énergétique labile, la biosynthèse de caoutchouc marqué *in vitro* et la productivité de l'*Hevea*.

Nous avons récemment montré [1] que se produisent dans le latex des variations importantes, tant en ce qui concerne ses composants organiques ou minéraux que son activité enzymatique vis-à-vis de précurseurs marqués, au cours de l'écoulement consécutif à la saignée. On a constaté notamment une diminution régulière, du début à la fin de l'écoulement, du rendement de la biosynthèse du caoutchouc à partir de l'acétate 2-^{14}C, de la disponibilité en phosphore énergétique labile (P.e.l.) et du rendement de l'incorporation du phosphore minéral marqué (P. m.*) dans le P. e. l. Ces observations nous ont conduit à rechercher s'il existe des relations, d'une part, entre la disponibilité en P. e. l. et la biosynthèse du caoutchouc marqué au sein du latex *in vitro*, et d'autre part, entre ces caractères et la production en caoutchouc de l'*Hevea*.

1° En faisant l'analyse statistique de l'ensemble des résultats fournis par les expériences précédemment décrites [1] et dont, seules, les moyennes avaient été alors indiquées, nous avons pu mettre en évidence une corrélation directe hautement significative, pour $P = 0{,}01$, entre le taux de P. e. l. (en milligrammes pour 100 g de latex) et le rendement de la biosynthèse du caoutchouc à partir de l'acétate 2-^{14}C (%) :

$$n = 36, \qquad r = +0{,}67, \qquad Y = 34{,}7x - 4{,}77.$$

Cette relation étant ainsi établie dans le cas où la teneur en P. e. l. varie naturellement avec la durée d'écoulement du latex, nous avons également examiné les effets produits par l'addition d'agents connus pour réduire la disponibilité en phosphore énergétique : le fluorure de sodium et le 2.4-dinitrophénol.

Pour ces expériences, les incubations étaient effectuées à raison de 2 μCi de P. m.* par millilitre de latex pendant 1 h à 30°C, ou de 5 μCi d'acétate 2-^{14}C par millilitre de latex pendant 3 h à 30°C, et l'on déterminait la teneur en P. e. l., le rendement d'incorporation du P. m.* dans le P. e. l. et le rendement de la biosynthèse du caoutchouc marqué. Les détails des modes opératoires et des méthodes d'analyse ont été antérieurement décrits [(2), (3)].

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans les tableaux I et II. Ils montrent que le rendement de la biosynthèse du caoutchouc

diminue avec la disponibilité en phosphore énergétique, que ce soit en raison de l'inhibition de la glycolyse provoquée par le fluorure de sodium ou de l'action découplante du 2.4-dinitrophénol sur la phosphorylation oxydative.

TABLEAU I.

Influence de l'addition de fluorure de sodium
(résultats moyens de cinq expériences effectuées sur cinq latex différents).

Concentration en FNa (mol/l).	P. e. l. (mg pour 100 g de latex).	Rdt de l'incorporation P. m.* dans P. e. l. (%).	Rdt de la biosynthèse du caoutchouc à partir d'acétate 2-^{14}C (%).
0	0,46	1,6	13,9
1.10^{-4}	0,38	1,5	14,2
5.10^{-4}	0,33	1,1	3,0
1.10^{-3}	0,25	0,8	2,0
5.10^{-3}	0,20	0,4	1,8

TABLEAU II.

Influence de l'addition de 2.4-dinitrophénol.

a. Sur le rendement de l'incorporation du P. m.* dans le P. e. l.
(résultats moyens de quatre expériences).

Concentration en 2.4-DNP (mol/l)	0	5.10^{-5}	1.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}
Rdt de l'incorporation (%)	7,1	6,7	5,6	4,3	3,9	2,7

b. Sur le rendement de la biosynthèse du caoutchouc à partir d'acétate 2-^{14}C
(résultats moyens de trois expériences).

Concentration en 2.4-DNP (mol/l)	0	1.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-3}
Rdt de la biosynthèse	16,6	15,1	8,5	0,3

2° En vue d'étudier les relations entre les caractères considérés et la production en caoutchouc de l'*Hevea*, nous avons choisi sur un champ expérimental monoclonal (matériel végétal PR 107, bloc 3/2 de la station de Lai-Khê) des arbres dont la production présentait un large éventail. Ce mode d'expérimentation a déjà été utilisé dans une Note précédente ([4]), qui avait permis d'établir une corrélation hautement significative entre le rendement de la biosynthèse du caoutchouc à partir d'acétate 2-^{14}C et la production.

On a mesuré la production de chaque arbre, en grammes par saignée; le latex recueilli a donné lieu aux mêmes traitements d'incubation et aux mêmes analyses que dans les expériences indiquées en 1°.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 1 à 4. Les deux premières montrent qu'il existe une corrélation directe hautement significative entre la production et, d'une part, la teneur en phosphore énergétique labile, et d'autre part, le rendement de l'incorporation du P. m.* dans le P. e. l. On trouve :

— pour la relation entre P. e. l. (mg pour 100 g de latex) et production (grammes/arbre/saignée) :

$$n = 18, \quad r = +0,84, \quad \text{HS à } P < 0,001, \quad Y = 175x - 6,5;$$

— pour la relation entre rendement de l'incorporation du P. m.* dans le P. e. l. (%) et production (grammes/arbre/saignée) :

$$n = 18, \quad r = +0,85, \quad \text{HS à } P < 0,001, \quad Y = 17,6x + 24,7.$$

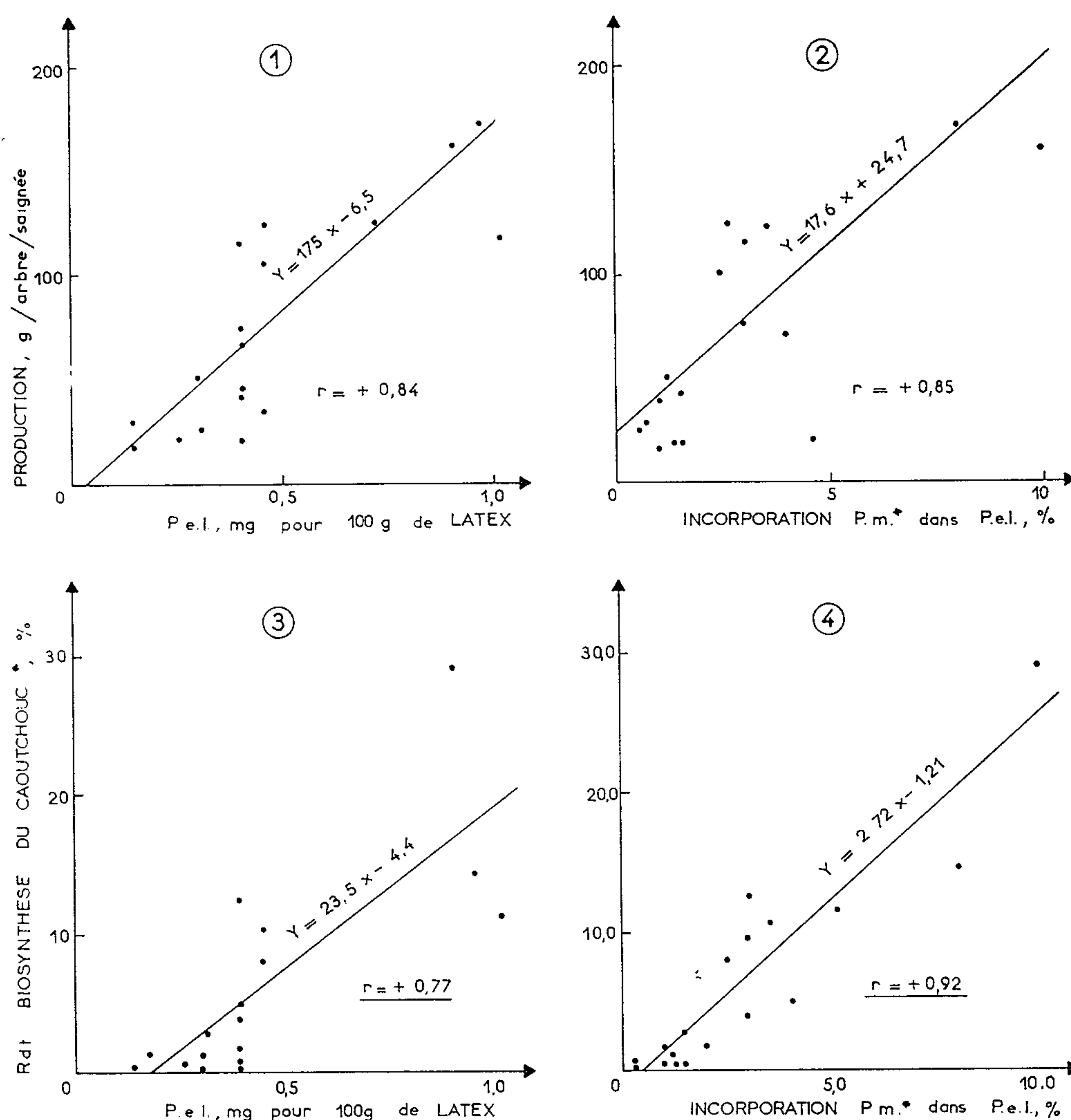


Fig. 1 à 4. — Corrélations entre divers caractères de l'*Hevea brasiliensis* (clone PR 107) : production, biosynthèse du caoutchouc marqué, teneur en phosphore énergétique labile, rendement de l'incorporation du phosphore minéral marqué.

Par ailleurs, ces expériences ont permis de confirmer la corrélation entre la teneur en P. e. l. et le rendement de la biosynthèse du caoutchouc marqué (*fig.* 3) :

$$n = 18, \quad r = +0,77, \quad \text{HS à } P < 0,001, \quad Y = 23,5x - 4,4,$$

et d'établir celle existant entre le rendement de l'incorporation du P. m.* dans le P. e. l. et le rendement de la biosynthèse du caoutchouc :

$$n = 18, \quad r = +0,92, \quad \text{HS à } P < 0,001, \quad Y = 2,72x - 1,21.$$

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. d'Auzac, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2925.

(2) J. d'Auzac, S. Pujarniscle, P. Fournier et Tuong Chi Cuong, *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1962, p. 97.

(3) S. Pujarniscle et J. d'Auzac, *Opuscule technique I. R. C. V.*, n° 60, 1963.

(4) J. d'Auzac et S. Pujarniscle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 299.

(*Institut des Recherches sur le Caoutchouc au Viet-Nam.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le rôle du foie dans le métabolisme de l'haptoglobine.* Note (*) de MM. **Henri Mouray**, **Jean Moretti** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. René Fabre.

Après altération du foie par une injection sous-cutanée de tétrachlorure de carbone au Lapin, on constate une forte diminution de l'anabolisme des protéines plasmatiques et la disparition de l'haptoglobine du sang de l'animal. On en déduit que le foie serait le lieu de la biosynthèse de cette glycoprotéine, mais que son catabolisme se produirait ailleurs.

Les travaux récents sur l'anabolisme des protéines plasmatiques permettent de penser qu'il aurait lieu dans le foie, exception faite pour les γ-globulines. En ce qui concerne l'haptoglobine, on ne connaît pas encore avec certitude le mécanisme de sa biosynthèse et de son catabolisme. Si le taux de l'haptoglobine sérique Hp s'élève dans les réactions inflammatoires du tissu conjonctif, par contre ce taux diminue de façon notable dans les hépatites. Une insuffisance hépatique se traduit, en général, par une baisse du taux de cette glycoprotéine ([1]). Nous avons cherché à confirmer ces données de la pathologie clinique par des expériences sur le Lapin.

On sait depuis longtemps que le tétrachlorure de carbone provoque une intoxication de la cellule hépatique. L'effet est rapide (il se fait sentir dès la deuxième heure) ([2]), et parfois réversible ([3]). Nous avons d'abord recherché le mode d'administration du CCl_4 qui détermine une lésion hépatique certaine, sans toutefois entraîner rapidement la mort de l'animal. Nous avons procédé aux essais suivants :

a. par voie buccale : Un mélange à volume égal de CCl_4 et d'huile de paraffine est administré à l'aide d'une sonde gastrique à raison de 1 ml de CCl_4 par kilogramme (poids de l'animal). Ce procédé provoque des troubles digestifs importants, l'animal meurt au bout de 2 jours;

b. par voie intra-péritonéale : L'injection de 1 ml de CCl_4 par kilogramme provoque une péritonite stérile qui entraîne la mort du lapin dans les 24 h;

c. par voie intra-musculaire : La mort est aussi rapide, consécutive à un infarctus pulmonaire. Le muscle est nécrosé au niveau de l'injection;

d. par voie sous-cutanée : C'est le seul mode d'administration qui nous ait donné des résultats satisfaisants. La dose de 1 ml/kg détermine une intoxication légère, partielle, mais avec 2 ml/kg, l'intoxication est nette, la biosynthèse des protéines plasmatiques est pratiquement bloquée. Pendant les deux jours qui suivent l'injection, l'animal est en anorexie complète. L'effet du CCl_4 cesse au bout de 8 à 10 jours.

Action du CCl_4 sur la biosynthèse de l'haptoglobine. — Une injection sous-cutanée d'essence de térébenthine provoque chez le Lapin une élévation considérable du taux de Hp sérique, nous l'avons exposé

dans une Note précédente (4). Chez l'animal normal, ce taux est compris entre 0,1 et 0,4 g/l. Il est décuplé en 3 jours par le granulome expérimental provoqué par la térébenthine. Nous avons utilisé ce fait bien connu pour vérifier l'action du CCl_4 dans les deux types d'expériences suivants, conduites chacune sur un lot de cinq lapins de la race « fauve de Bourgogne » dont le taux de Hp sérique était normal.

Premier type d'expériences. — Chaque animal reçoit une injection sous-cutanée de CCl_4 (2 ml/kg). Sous l'effet de l'irritation provoquée par l'injection, le taux de Hp s'élève très légèrement le premier jour, puis s'annule au bout de 48 h et reste très voisin de zéro pendant 8 à 9 jours.

Vingt-quatre heures après l'injection de CCl_4, l'animal reçoit une injection sous-cutanée d'essence de térébenthine. L'animal ne réagit pas, le taux de Hp descend de 0,3 g/l au voisinage de zéro au lieu de s'élever à 2,5 ou même 3,5 g/l.

Si l'on répète l'injection de térébenthine 8 jours après la première, on constate une légère réponse : le taux de Hp passe de zéro à 0,4 en 3 jours, puis retombe assez rapidement au lieu de remonter comme chez l'animal témoin qui n'a pas reçu de CCl_4. Ces résultats sont schématisés par la figure 1.

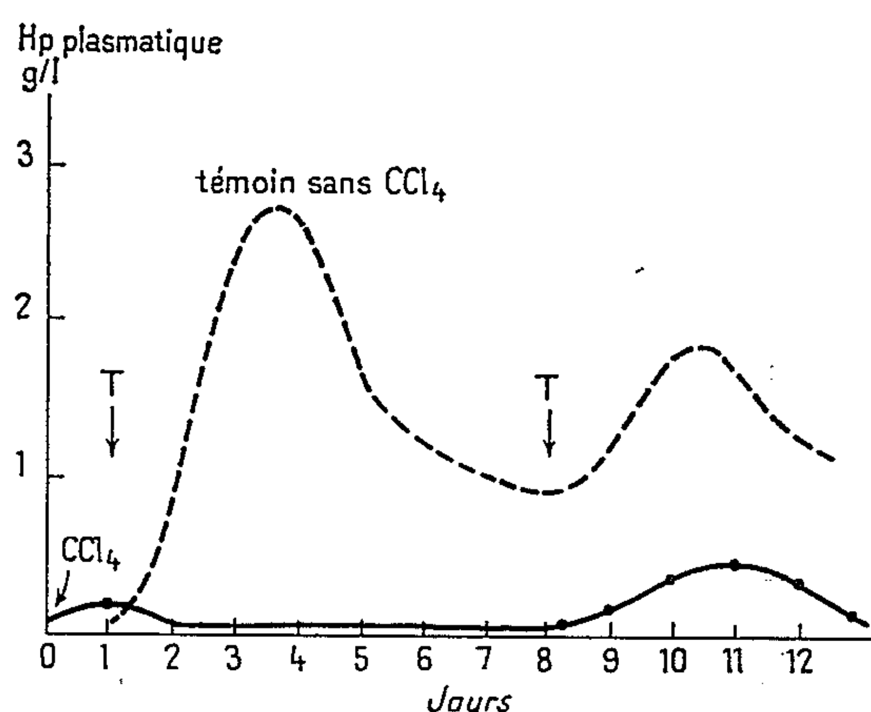


Fig. 1. — Variations du taux de l'haptoglobine sous l'influence de la térébenthine (T) chez l'animal témoin et chez l'animal qui a reçu au jour 0 une injection de CCl_4.

Deuxième type d'expériences. — On fait à l'animal une injection d'essence de térébenthine afin d'élever fortement le taux de Hp circulante. Le maximum est atteint entre le 2e et le 3e jour. A ce moment, on procède à l'administration du CCl_4. Le taux de Hp décroît alors très vite et devient nul dans les trois jours qui suivent le blocage du foie (*fig.* 2).

De ces expériences, il résulte que Hp disparaît de la circulation après administration de CCl_4. Comme ce produit provoque une lésion des cellules hépatiques, il est logique de penser que la biosynthèse de Hp est bloquée au niveau du foie, alors que le catabolisme de cette glycoprotéine se pour-

suit. Pour vérifier et confirmer ces conclusions, nous avons alors procédé aux deux essais suivants :

A. *Incorporation des acides aminés marqués dans les protéines plasmatiques.* — Dans une Note récente ([4]), nous avons montré que des acides aminés, injectés par voie intraveineuse, sont incorporés dans les protéines

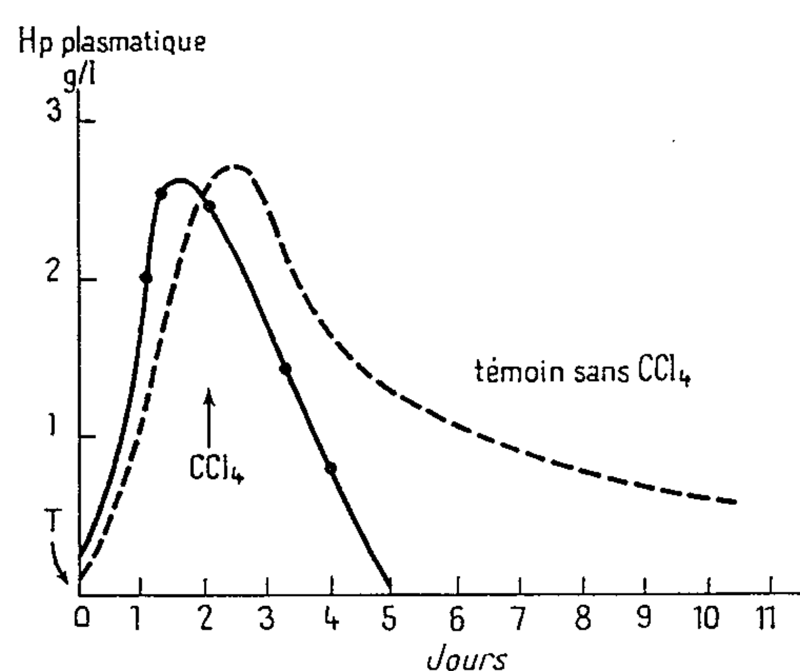


Fig. 2. — Disparition de l'haptoglobine plasmatique sous l'influence du CCl_4 chez l'animal dont le taux de Hp a été élevé par une injection de térébenthine.

plasmatiques, la radioactivité des protéines totales passant par un maximum vers la 5e heure après l'injection. Nous avons refait ces mesures chez des lapins qui avaient reçu du CCl_4 (2 ml/kg) 18 h avant l'administration des acides aminés marqués, et 1 ml d'essence de térébenthine 5 à 6 h après le CCl_4. Nous avons constaté que l'incorporation était alors 4 fois plus faible que chez le lapin normal (*fig.* 3).

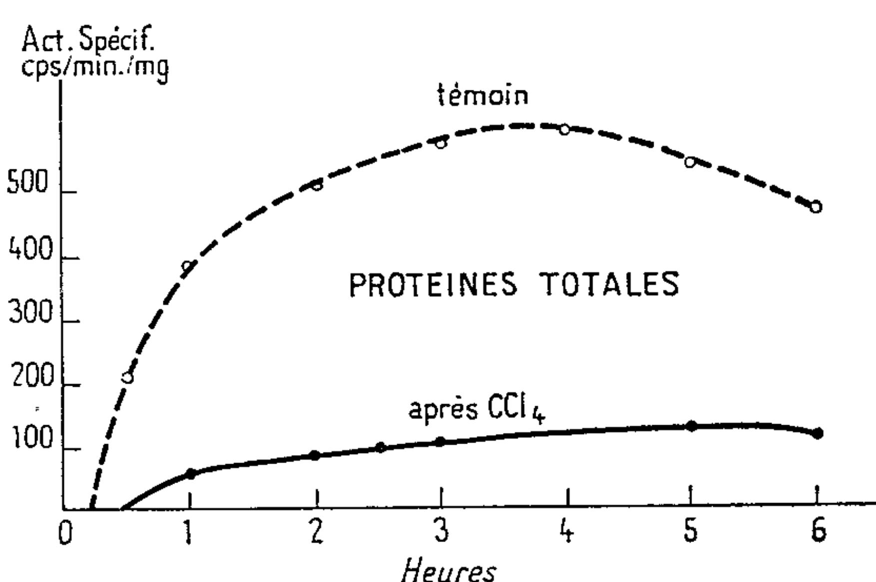


Fig. 3. — Activité spécifique des protéines totales chez le lapin normal et chez l'animal intoxiqué, après injection de 3 mCi de valine tritiée.

Nous avons isolé et purifié cinq fractions protéiques particulières afin de comparer les taux d'incorporation des acides aminés chez l'animal témoin et chez le lapin intoxiqué 18 h auparavant par CCl_4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Radioactivité spécifique des fractions protéiques séparées
6 h *après administration de* 3 mC_i *de valine tritiée*
(exprimée en coups par minute et par milligramme de protéine).

Nature des fractions.	Lapins témoins.	Lapins intoxiqués.
Protides totaux	470	115
Albumine	230	50
γ-globulines	450	420
Fibrinogène	980	220
α_1-globuline lente	1 700	350
Haptoglobine	2 600	0

En comparant ces nombres, on voit que l'incorporation est 4 fois plus importante chez le lapin témoin que chez l'animal intoxiqué (protides totaux, fibrinogène, albumine), que la différence est infiniment plus grande pour l'haptoglobine et l'α_1-globuline lente, protéines dont la biosynthèse est fortement accrue par l'injection de térébenthine chez l'animal non intoxiqué. Par contre, l'activité spécifique des γ-globulines est pratiquement inchangée, ce qui confirme qu'elles ne sont pas synthétisées par le foie.

B. *Catabolisme de l'haptoglobine.* — Pour vérifier que le catabolisme de Hp n'est pas inhibé par CCl_4, nous avons administré à quatre lapins de l'haptoglobine marquée par ^{131}I et suivi l'évolution de la radioactivité dans le plasma et dans l'urine. A deux lapins, nous avons injecté du CCl_4 le 6e jour après l'administration de Hp marquée. Chez ces deux animaux, la demi-vie de Hp plasmatique est restée voisine de 4 jours, exactement comme chez les deux lapins témoins, et leur courbe d'élimination de la radioactivité était également identique à celle des deux témoins.

De cette étude, nous pouvons conclure que la biosynthèse de l'haptoglobine chez le Lapin est faite par le foie. En lésant les cellules hépatiques, le tétrachlorure de carbone bloque les enzymes qui participent à cette synthèse. Par contre, le catabolisme de Hp ne se produirait pas dans le foie, car il est bien improbable que le système enzymatique qui en est responsable ait résisté à l'action d'un toxique qui détruit les enzymes de synthèse. Nos expériences actuellement en cours sur le foie perfusé apporteront une réponse définitive à la question de l'anabolisme (perfusion avec des acides aminés marqués) et à celle du catabolisme (perfusion avec de l'haptoglobine marquée).

(*) Séance du 4 mai 1964.
(1) M. F. JAYLE et E. DORMANN, *Nouv. Rev. fr. Hémat.*, 2, 1962, p. 490.
(2) M. C. SCHOTZ et R. O. RECKNAGEL, *Biochem. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 151.
(3) K. R. REES, K. P. SIUKA et W. G. SPECTOR, *J. Path. Bact.*, 81, 1961, p. 107.
(4) H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4871.

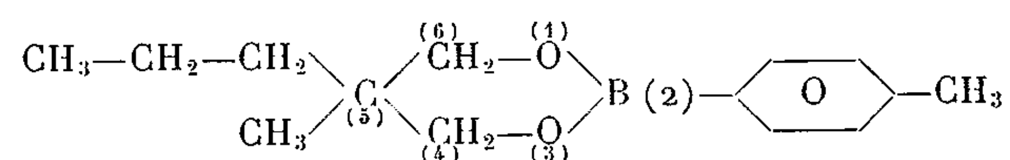
(*Laboratoire de Biochimie*, 45, *Rue des Saints-Pères, Paris* 6e.)

TOXICOLOGIE. — *Sur les effets de l'ingestion répétée de petites doses de dérivés du bore sur les fonctions de reproduction du Rat.* Note (*) de MM. **René Truhaut**, **Nguyen Phu-Lich** et **Félix Loisillier**, présentée par M. René Fabre.

Chez le Rat mâle soumis à l'ingestion répétée de doses relativement faibles d'acide borique et de méthyl-5 *n*-propyl-5 *p*-tolyl-2 dioxaboranne-1.3.2 s'observent une atrophie testiculaire et des lésions des tubes séminifères provoquant la stérilité. Chez le Rat femelle, le même traitement ne fait pas apparaître de lésions ovariennes et n'empêche pas la fécondation, mais réduit considérablement la vitalité des descendants chez lesquels est constatée une accumulation du bore démontrant le passage à travers la barrière placentaire des composés expérimentés ou de leurs métabolites.

Dans le cadre de recherches sur les effets de toxicité, à court terme et à long terme, pouvant résulter de l'ingestion répétée de dérivés du bore [1], nous avons porté une attention particulière à l'étude des fonctions de reproduction. La raison de cet intérêt avait son origine dans des observations préliminaires non publiées concernant l'apparition, chez le rat soumis à une intoxication à long terme par l'acide borique, de lésions histologiques des tubes séminifères entraînant la stérilité. Indépendamment de nous, Caujolle et coll. [2] ont fait des observations analogues chez la même espèce soumise à un traitement à court terme par le même composé.

Nos recherches personnelles ont porté sur trois dérivés du bore : l'acide borique, le borotartrate de potassium et le méthyl-5 *n*-propyl-5 *p*-tolyl-2 dioxaboranne-1.3.2 (MPTDB); ce dernier proposé comme agent dit tranquillisant en thérapeutique.



Méthyl-5 *n*-propyl-5 *p*-tolyl-2 dioxaboranne-1.3.2 (MPTDB).

Dans le cas de l'acide borique, sept lots de 20 rats Wistar, par moitié mâles et femelles, pris à l'âge de deux mois, ont été constitués.

Les animaux du lot 1 ont reçu journellement, pendant 24 mois, 0,40 g/kg d'acide borique sous forme de solution aqueuse à 50 g/l administrée à la sonde œsophagienne; parallèlement, 20 animaux de la même colonie (lot 2) ont été gardés comme témoins.

Les animaux du lot 3 ont reçu journellement comme eau de boisson, pendant 12 mois, une solution aqueuse d'acide borique à la concentration de 2,5 g/l et ont été observés comparativement à un lot 4 témoin.

Les animaux des lots 5 et 6 ont été nourris pendant huit mois avec des régimes contenant respectivement 0,5 et 1 g d'acide borique par kilogramme. Ces concentrations ont alors été élevées respectivement à 2 et 3 g/kg et le traitement continué encore pendant 12 mois.

Parallèlement, 20 animaux de la même colonie (lot 7) ont reçu le régime de base sans acide borique. Ce régime de base, de composition équilibrée, était également donné aux animaux des lots 1, 2, 3 et 4. Les quantités de régime et d'eau consommées journellement variaient respectivement entre 10 et 15 g et 10 et 20 ml par animal.

Dans le cas du borotartrate de potassium et du MPTDB, des lots de 20 animaux (lots 8 et 9), constitués comme précédemment, ont été soumis à l'administration à la sonde œsophagienne, pendant 10 mois, de doses journalières respectives de 0,6 et 0,3 g/kg de chacun des composés

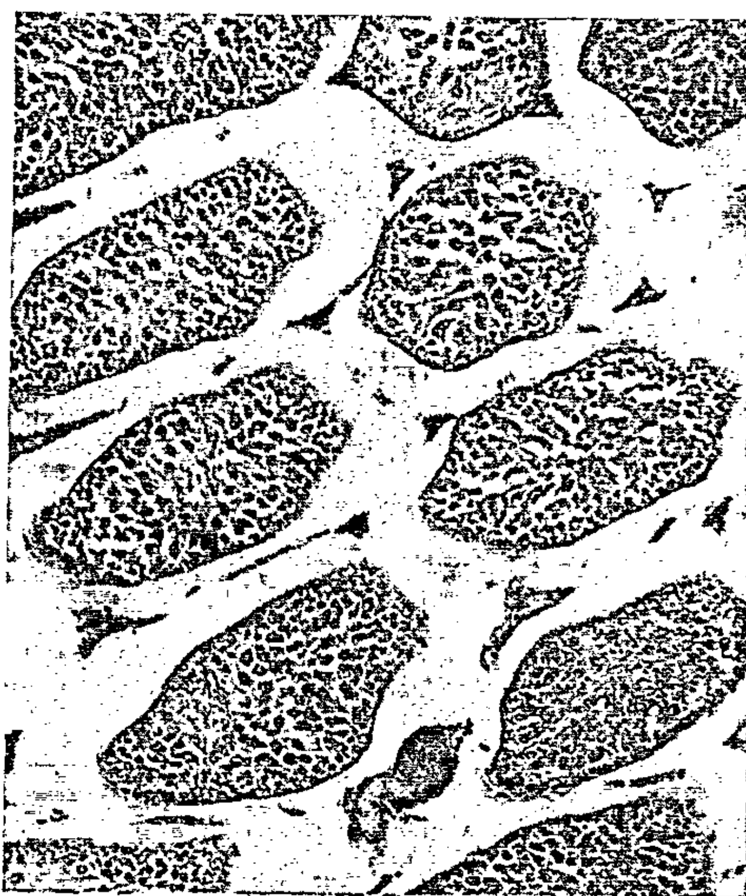


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe de testicule de rat intoxiqué à l'acide borique : présence de tubes séminifères dans lesquels on note l'existence de tous les éléments normaux, mais sans formation de spermatozoïdes (G × 160).

Fig. 2. — Même coupe que la figure 1 : Hyperplasie nette du syncytium de Sertoli avec réduction du nombre des éléments de la lignée séminale (G × 240).

et ont été observés comparativement à un lot témoin de 20 animaux (lot 10).

Nos constatations concernant, entre autres, l'évolution pondérale, le bilan hématologique, les taux de mortalité et les caractères histologiques des principaux organes autres que les organes reproducteurs, seront exposées dans un Mémoire séparé. Nous nous limiterons, dans cette Note, à la présentation de nos observations concernant les fonctions de reproduction.

Dans les séries traitées par l'acide borique, la stérilité des mâles était totale dans les lots 1 et 3. En ce qui concerne les lots 5 et 6, les fonctions de reproduction des mâles se sont maintenues normales pendant les huit

mois où la concentration du régime en acide borique n'a pas excédé 1 g/kg; en revanche, dans les trois mois qui ont suivi le dépassement de cette concentration, est apparue, chez les mâles des deux lots, une stérilité totale. Les animaux stériles montraient une atrophie marquée du testicule. Lorsqu'ils ont succombé ou ont été sacrifiés, des prélèvements ont été effectués au niveau de la glande et soumis à l'examen histologique. Celui-ci a révélé l'existence de lésions nécrotiques au niveau des tubes séminifères. Nous avons noté tantôt une aspermatogenèse sans destruction des spermatides, mais avec hyperplasie du syncytium de Sertoli (*fig.* 1 et 2), tantôt des altérations importantes des spermatides, par ailleurs très raréfiés (*fig.* 3 et 4), s'accompagnant de la formation de cellules plurinucléées.

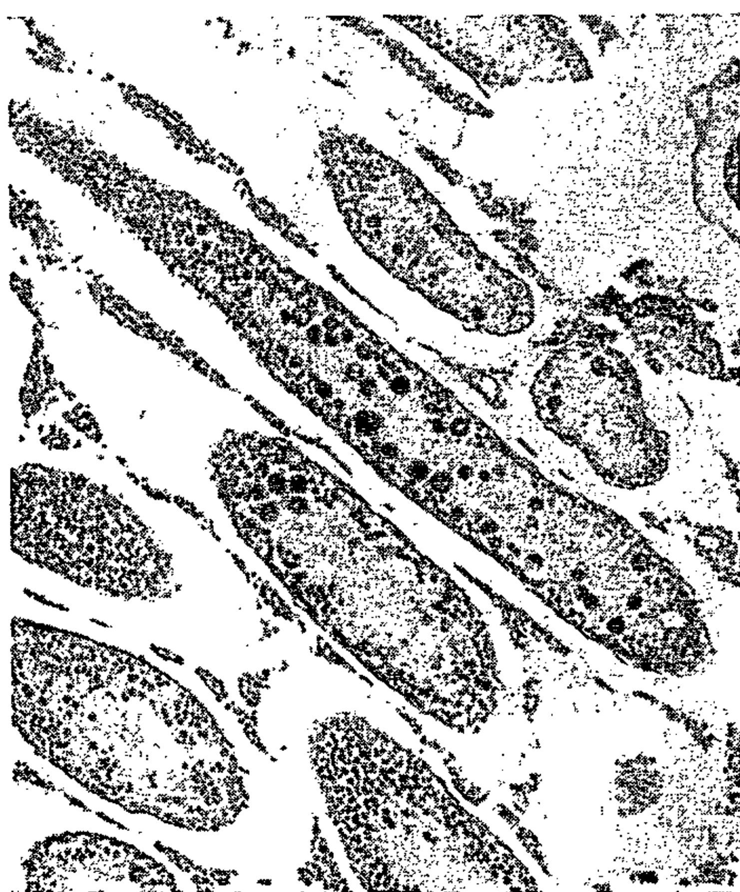


Fig. 3.

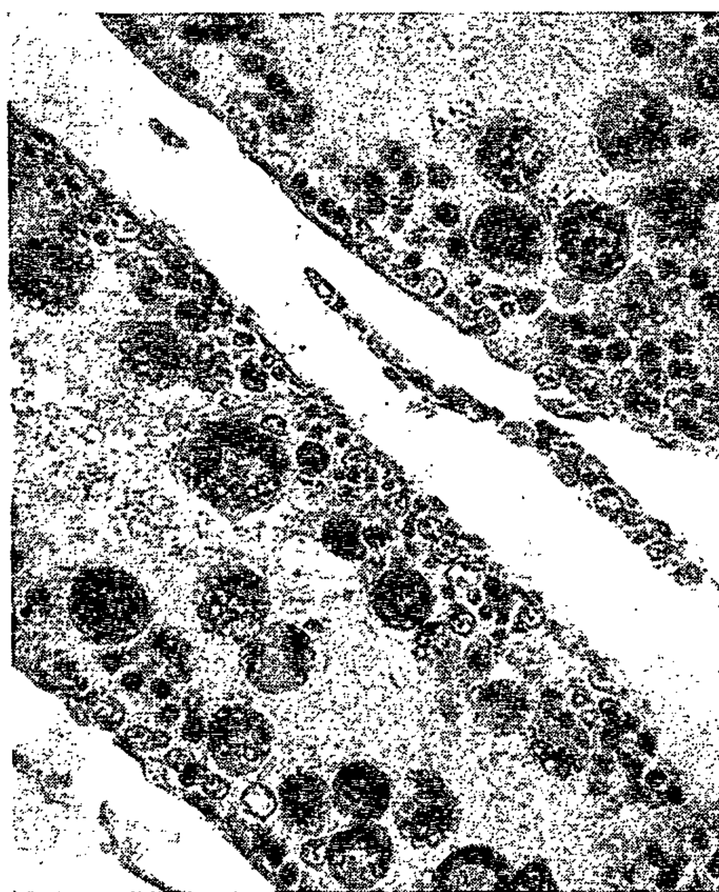


Fig. 4.

Fig. 3. — Coupe de testicule d'un rat intoxiqué par l'acide borique : présence dans un tube séminifère profondément remanié de cellules monstrueuses plurinucléées (G × 240).

Fig. 4. — Même coupe que la figure 3 : Détails des cellules plurinucléées dont on peut envisager l'origine à partir des spermatocytes.

Parallèlement, les femelles de tous les lots traités, croisées avec des mâles témoins, restaient fécondables, ce qui cadre avec l'intégrité du tractus génital révélée par les examens histologiques, mais, sauf dans le cas des concentrations ne dépassant pas 1 g par kilogramme de régime, correspondant aux premiers huit mois de traitement des lots 5 et 6, les petits naissaient mort-nés ou succombaient dans les 3 ou 4 jours après la délivrance. Même dans le cas du lot 6, le nombre des petits était diminué d'environ 25 %. Il nous paraît intéressant de mettre en parallèle ces observations concernant la vitalité des petits issus de mères intoxiquées à l'acide borique avec celles de Ridgway et Karnofsky ([3]) et de

Landauer (4) concernant l'induction de malformations embryonnaires sous l'influence d'injections de 2,5 à 5 mg de ce composé dans le sac vitellin d'œufs de Poule.

Les phénomènes de stérilité chez le mâle, ainsi que l'atrophie et les lésions histologiques testiculaires concomitantes, ont été retrouvés chez les animaux du lot 9 traités au MPTDB. En revanche, chez les animaux du lot 8 traités au borotartrate de potassium, aucun trouble apparent des fonctions de reproduction, non plus qu'aucune anomalie, macroscopique ou microscopique, des testicules n'ont été notés.

En résumé, les résultats de nos expérimentations chez le Rat, s'ils sont négatifs dans le cas du borotartrate de potassium, mettent, en revanche, clairement en évidence la production de lésions de l'appareil reproducteur mâle sous l'influence de l'ingestion répétée de doses relativement faibles d'acide borique et de MPTDB. Chez les femelles, les mêmes traitements ne provoquent aucune lésion de l'appareil reproducteur, mais les petits de mères ainsi traitées sont mis bas mort-nés ou manifestent une diminution considérable de leur vitalité. Ces dernières constatations cadrent avec l'aptitude du bore de ces composés à traverser la barrière placentaire et à s'accumuler dans les fœtus, ce que nous avons pu démontrer par la mise en œuvre d'une méthode originale sensible de microdosage du bore dans les milieux biologiques complexes (5). En revanche, les concentrations relativement faibles de bore trouvées dans le testicule des mâles intoxiqués contrastent avec les effets nocifs spectaculaires observés au niveau de cette glande.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) N. Phu-Lich, *Thèse de Doctorat d'État en Pharmacie*, Paris, 1963.
(2) F. Caujolle, J. Familiades-Souard et R. Gout, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3449.
(3) L. P. Ridgway et D. A. Karnofsky, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 55, 1952, p. 203.
(4) W. Landauer, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 82, 1953, p. 633.
(5) R. Fabre, R. Truhaut et N. Phu-Lich, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 490.

(*Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris 6e.*)

PHARMACOLOGIE. — *L'influence de l'atrican (α-thénoyl amino-2 nitro-5 thiazole) sur la gestation et le développement fœtal du Rat, de la Souris et du Lapin.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'atrican (α-thénoyl amino-2 nitro-5 thiazole), médicament utilisé dans le traitement des vaginites à trichomonas, administré pendant la gestation ne détermine aucune malformation chez la Souris, le Rat et le Lapin.
Cette substance fournit un exemple suggestif de l'indépendance des propriétés toxiques et tératogènes.

Au cours des 30 dernières années la mortalité infantile est passée de 12 à 2 %. Par contre, pendant la même période, le taux des malformations congénitales a eu tendance à s'accroître. Les raisons de cette augmentation, relative ou réelle, restent encore controversées.

Il est probable que les progrès réalisés dans la surveillance de la grossesse ont joué un rôle important dans cette évolution. Ils ont favorisé les probabilités de survie d'embryons de constitution fragile, qui jadis étaient arrêtés dans leur développement. Mais d'autres causes ont également contribué à la progression actuelle de la fréquence des anomalies. Parmi celles-ci l'intervention d'agents chimiques est souvent invoquée, surtout depuis le drame de la thalidomide.

Des craintes ayant été exprimées à l'égard des médicaments utilisés dans le traitement des vaginites à trichomonas, il nous a paru utile d'examiner le retentissement sur la progéniture de l'un d'entre eux, l'atrican ou (α-thénoyl amino-2 nitro-5 thiazole).

Nous rapportons ici les résultats d'expériences faites sur la Souris, le Rat et le Lapin.

Pour nous rapprocher des conditions réalisées en clinique, l'atrican mis en suspension, a été administré à différentes doses par sonde gastrique. Selon les lots, le traitement fut institué à partir de l'accouplement jusqu'au 12e jour ou seulement après l'implantation.

La découverte des spermatozoïdes dans le frottis est considérée comme le premier jour de la gestation. Chez la Souris et le Rat, l'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens. Chez le Lapin, des pesées bihebdomadaires furent faites. Les animaux ont été sacrifiés avant la mise bas, les fœtus ont été examinés sous loupe binoculaire à l'état frais et après fixation dans le formol à 10 % ou le liquide de Bouin. Les souris appartenaient à une lignée Swiss Albinos, les rats étaient de lignée Wistar, quant aux lapins, ils provenaient d'un élevage connu mais n'étaient pas de lignée pure.

La tolérance à l'atrican varie selon l'espèce considérée. Comme le montre le tableau I, des doses quotidiennes s'échelonnant entre 25 et 200 mg/kg ont pu être administrées chez la Souris.

TABLEAU I.

Action de l'atrican sur la Souris gestante.

Dose (mg/kg).	Durée du traitement (jour).	Nombre de femelles gravides.	Nombre de femelles mortes.	Nombre d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage d'anomalies.
Témoin	–	18	0	1	10,4	0
25........	1er » 12e	24	1	4	9,8	0
50........	6e » 12e	19	0	5	11,0	0
100........	6e » 12e	21	1	6	9,8	0
100........	1er » 12e	15	1	2	7,6	0
150........	1er » 12e	13	1	0	10,6	0
200........	1er » 12e	17	2	4	9,0	0

Des doses de 25 et 50 mg/kg modifient très peu l'évolution de la gestation et le nombre moyen des fœtus par portée reste sensiblement normal. Lorsque le traitement est intensifié, notamment pour des doses s'échelonnant de 100 à 200 mg/kg, les effets toxiques du médicament se manifestent et plusieurs animaux meurent.

Toutefois chez la majorité des souris la gestation se poursuit et le nombre moyen de fœtus par portée est à peine réduit.

Les fœtus sont à tous points de vue semblables aux témoins et aucune malformation congénitale n'est décelée.

Le Rat a réagi d'une façon un peu différente. En effet cette espèce, réputée beaucoup plus résistante que la Souris, s'est avérée plus sensible à l'action toxique de l'atrican. Comme l'indique le tableau II, les doses ont dû être réduites et, malgré cela, une forte mortalité fut constatée.

TABLEAU II.

Action de l'atrican sur la Ratte gestante.

Dose (mg/kg).	Durée du traitement (jour).	Nombre de femelles gravides.	Nombre de femelles mortes.	Nombre d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage d'anomalies.
Témoin ...	–	20	0	0	10,2	0
25.......	1er au 12e	30	0	8	8,7	0
50.......	1er » 12e	29	12	6	9,3	0
50.......	6e » 12e	26	12	2	10,0	0
75.......	1er » 12e	22	17	0	9,4	0
100.......	1er » 12e	23	16	4	10,3	0

Les résultats obtenus chez le Rat nous paraissent particulièrement significatifs car ils fournissent un nouvel exemple de l'indépendance qui peut exister entre l'effet toxique d'un médicament et ses retentissements sur l'embryon.

On voit que lorsque les doses d'atrican sont augmentées au point d'atteindre des valeurs 20 et 30 fois supérieures à celles utilisées en thérapeutique on tue une forte proportion d'animaux sans cependant perturber le développement embryonnaire.

Or on a fréquemment affirmé que toute substance chimique, à condition d'être donnée à dose suffisamment toxique, détermine obligatoirement des malformations. L'atrican fournit un nouvel exemple de l'indépendance des propriétés toxiques et tératogènes, fait qui existe pour différentes substances chimiques.

Toutefois, avant de conclure à l'absence d'activité tératogène de l'atrican, nous avons étendu l'expérimentation au Lapin, espèce réputée sensible aux effets nocifs des substances chimiques.

Cette expérimentation nous a montré que le Lapin tolère effectivement beaucoup moins bien l'atrican que la Souris et le Rat. Il a été impossible d'utiliser des doses quotidiennes dépassant 50 mg/kg. Mais si l'effet toxique sur la mère est plus marqué, les réactions de l'embryon sont sensiblement analogues à celles observées chez les deux autres espèces.

Comme l'indique le tableau III, qui résume les résultats obtenus chez le Lapin, des doses de 30 mg/kg ne modifient pas l'évolution de la gestation. Le nombre moyen des fœtus par portée est à peine abaissé par rapport à celui des témoins.

Les fœtus sont tous de taille et d'aspect normaux.

Tableau III.

Action de l'atrican sur la Lapine gestante.

Dose (mg/kg).	Durée du traitement (jour).	Nombre de femelles gravides.	Nombre d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage d'anomalies.
Témoin	-	5	0	9,2	0
30	6e au 12^e	5	0	8,6	0
40	8e » 12^e	5	0	8,4	0
40	6e » 12^e	7	1	7,9	0
50	8e » 12^e	8	0	7,5	0
50	6e » 12^e	6	1	7,2	0

Avec des doses de 40 et 50 mg/kg, données entre les 6e et 12e jours ou entre les 8e et 12e jours on observe des avortements et le nombre moyen des fœtus par portée est diminué.

Le développement embryonnaire n'est pas perturbé et tous les fœtus sont normaux.

Les réactions du Lapin sont dans leur grande ligne analogues à celles observées chez les deux autres espèces et montrent que l'atrican, même lorsqu'il est donné à des doses toxiques pour la mère, ne détermine pas de malformations fœtales.

Bien qu'il soit difficile de transposer les résultats expérimentaux à l'Homme, les réactions observées au cours de la gestation chez ces trois espèces suggèrent que l'atrican ne devrait pas perturber le développement fœtal humain.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(Laboratoire d'Embryologie et Clinique Baudelocque de la Faculté de Médecine de Paris.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Cinétique des échanges de potassium chez l'*Escherichia coli, *souche* B 207, *qui ne peut croître normalement qu'en présence de concentrations élevées en potassium* ([1]). Note (*) de

MM. **Bernard Lubochinsky**, **Jean Meury** et **Joseph Stolkowski**, présentée par M. Lucien Plantefol.

1. L'étude cinétique du renouvellement du potassium intracellulaire chez l'*Escherichia coli*, souche B 207, montre que l'activité du « système transporteur » chez ce mutant est à 25°, 30 fois supérieure à celle de la souche d'origine.
2. La mutation se caractérise par une diminution de la rétention du potassium.

Pour dissocier la synthèse du RNA de celle des protéines, H. L. Ennis et M. Lubin ([2]) ont utilisé un mutant d'*Escherichia coli*, B 207, qui présente la particularité, contrairement à la souche d'origine B 163, de ne pouvoir se multiplier normalement qu'en présence d'une concentration en potassium supérieure à 20 méquiv/l ([3]); on pouvait attribuer ce fait à une déficience du système transporteur. Mais nous avons constaté que les deux souches se rechargent également bien, quand on leur fournit du glucose, après leur avoir fait subir un jeûne glucidique qui les appauvrit en potassium ([4]); ce qui rendait peu vraisemblable l'hypothèse d'une carence au niveau du système de transport. La mutation paraissait plutôt affecter la sortie du potassium : en effet, les Bactéries de la souche B 207 perdent leur K^+ très rapidement, quand on les place dans une solution dépourvue de cet élément.

Nous devons au Docteur M. Lubin de Harvard (U. S. A.) les souches B 163, histidine⁻, méthionine⁻, leucine⁻, streptomycine résistante et B 207, dite « transport K déficient ($Tr_{\bar{K}}$) ».
On suit les mouvements du potassium 42 après filtration et lavage des prises d'essai sur filtre millipore; le temps d'arrêt de l'expérience est défini dans ces conditions à 10 s près.

Le K^+ total présent dans les cellules est dosé au photomètre à flamme après extraction par HNO_3, 0,1 N, ce qui permet de calculer l'activité spécifique, quelles que soient les pertes provoquées par les opérations de lavage.

Les cultures (D. O. = 1 à 420 mμ), effectuées dans un milieu qui contient 20 méquiv/l de potassium, sont centrifugées, lavées deux fois avec du milieu glucosé dépourvu des acides aminés indispensables; le culot est remis en suspension dans ce même milieu. On agite 15 à 20 mn à la température de l'expérience et l'on ajoute ^{42}K. Les prélèvements (0,5 ml) sont effectués aux temps indiqués dans les figures.

Résultats. — Quand on ajoute le ^{42}K, l'incorporation est immédiate et très différente dans les deux souches (*fig.* 1 A). L'activité spécifique du potassium intracellulaire croît en fonction du temps; on peut en suivre l'évolution (*fig.* 1 A) : un calcul classique de cinétique ([5]) montre que les

variations de l'activité spécifique du K^+ intracellulaire s'effectuent suivant une exponentielle dont l'équation est la suivante :

$$A_{int} = A_{ext} - A_{ext}\, e^{-\frac{vt}{N}}, \qquad (1)$$

A_{int}, activité spécifique du K^+ intracellulaire au temps t;
A_{ext}, activité spécifique du K^+ dans le milieu d'incubation;

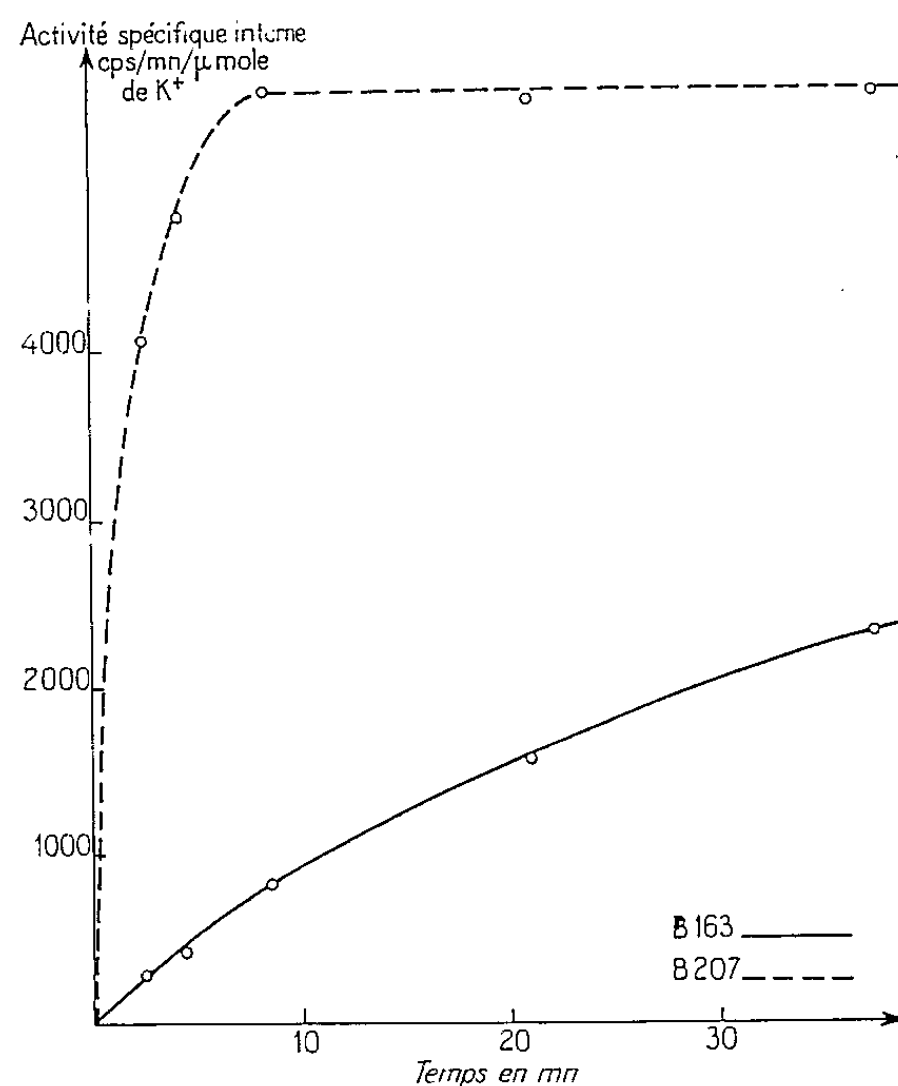


Fig. 1 A. — Incorporation de ^{42}K à 25° en présence de 20 méquiv/l de K^+, dans les souches B 163 et B 207.

v, nombre d'atomes de potassium renouvelés par unité de volume et par minute;
vt, nombre d'atomes de K^+ renouvelés au temps t;
N, nombre total d'atomes de potassium par unité de volume.

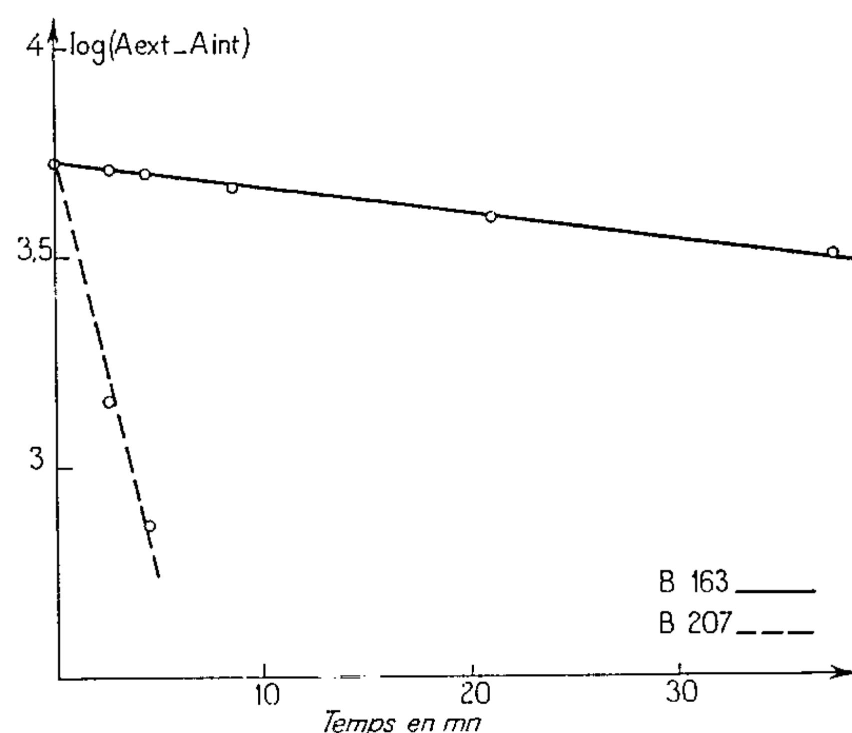


Fig. 1 B. — Incorporation de ^{42}K à 25° en présence de 20 méquiv/l de K^+, dans les souches B 163 et B 207.

Nous avons vérifié que tout le potassium intracellulaire est échangeable. Nous opérons à l'état d'équilibre; on l'obtient, en l'absence de croissance, en privant les bactéries des acides aminés indispensables. N est alors constant et A_{ext} pratiquement constant. La vitesse de renouvellement est donc constante et représente la vitesse d'entrée aussi bien que la vitesse de sortie. L'équation (1) permet de calculer la fraction du potassium renouvelée par minute, a :

$$a = \frac{2\,302}{t} \log \frac{A_{ext}}{A_{ext} - A_{int}}. \qquad (2)$$

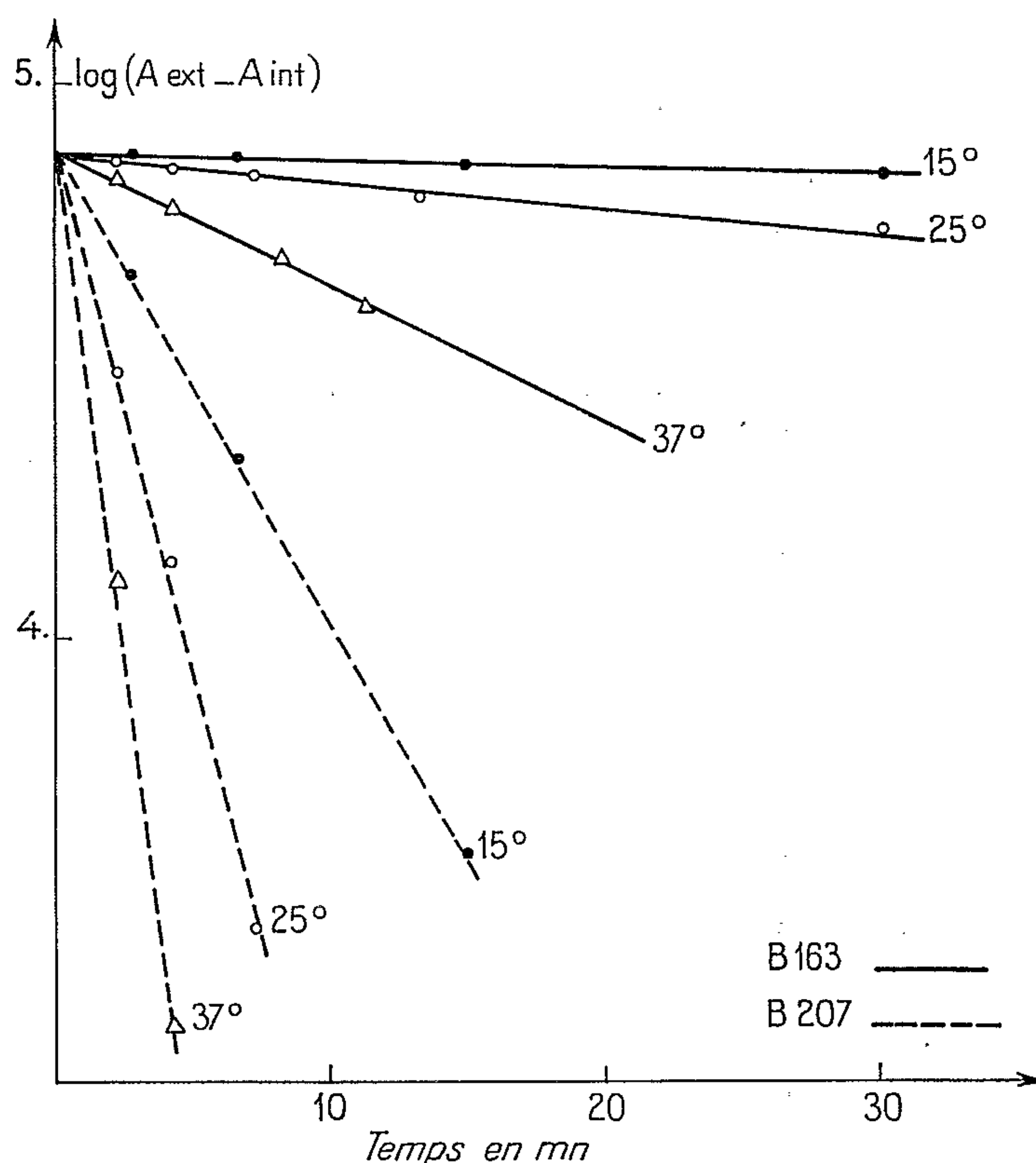


Fig. 2. — Incorporation de ^{42}K à 25° en présence de 20 méquiv/l de K^+, dans les souches B 163 et B 207, à des températures différentes.

On peut donc étudier l'incorporation du ^{42}K en suivant les variations de log ($A_{ext} - A_{int}$) en fonction du temps (*fig.* 1 B). On obtient une droite à l'aide de laquelle il est possible de déterminer le temps nécessaire au marquage de la moitié des atomes de potassium présents dans la Bactérie. On en tire a; nous trouvons dans l'expérience de la figure 1 B, $a = 0{,}015$ pour la souche normale et $a = 0{,}49$ pour la souche mutante.

En utilisant l'équation (2), on peut calculer le pourcentage de renouvellement par unité de temps. En opérant à 15, 25 et 37°, nous avons trouvé pour les deux souches des valeurs très différentes, toujours plus élevées pour la souche B 207 (tableau I).

TABLEAU I.

Potassium renouvelé, par minute et pour 100, *à différentes températures chez les* Escherichia coli B 163 *et* B 207.

Température d'incubation (°C).	Renouvellement %.	
	Souche B 163.	Souche B 207.
37	5,2-7,2	72-85
25	1,1-2,2	44-52
15	0,3-0,6	13-29

Les valeurs indiquées représentent les minimums et maximums obtenus dans chaque expérience.

Le Q_{10}, évalué sur la moyenne graphique entre 15 et 25° (*fig.* 2) est de 2,2 pour la souche B 207 et 3,7 pour la souche B 163.

Ainsi la souche B 207, dite « Transport K déficient » possède, en réalité, le système de transport du K^+; il est même 30 fois environ plus actif que dans la souche d'origine à 25°.

Nous avons constaté, par ailleurs, qu'en présence de 20 méquiv/l de K^+ dans le milieu de culture, la concentration en K^+ est identique dans les deux souches aux trois températures étudiées ([6]), alors que l'entrée augmente avec la température; la sortie a donc varié dans les mêmes proportions. Les valeurs du Q_{10} montrent que la sortie n'est pas un processus purement physique; l'entrée et la sortie paraissent liées chez ces Bactéries, mais quand la concentration dans le milieu est inférieure à 20 méquiv/l, l'entrée ne compense plus la sortie malgré l'activité accrue du système transporteur.

Finalement, la mutation se caractérise surtout par la diminution de la rétention du potassium. En accord avec le Docteur M. Lubin, nous proposons de désigner désormais la souche B 207 par l'indicatif « Cn_K^- » (concentration en K^+ déficiente) qui résume mieux que l'indicatif « Tr_K^- » les caractéristiques de ces Bactéries en ce qui concerne le potassium.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(2) H. L. ENNIS et M. LUBIN, *Bioch. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 399-402.

(3) M. LUBIN et D. KESSEL, *Bioch. Biophys. Acta*, 2, 1960, p. 249-255.

(4) B. LUBOCHINSKY, J. MEURY et J. STOLKOWSKI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3686.

(5) G. PETIT, in *Biologie Médicale*, 43, 1954, p. 139-220.

(6) La souche B 207 perdant du potassium au lavage, les mesures ont été faites après centrifugation dans un tube à centrifuger spécial muni d'un capillaire. Cette méthode a été mise au point par Mlle Chantal Clairouin.

(*Laboratoire de Physiologie chimique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Présence d'une deuxième toxine, distincte de l'hémolysine α dans les filtrats de culture de la souche Wood 46 de* Staphylococcus aureus. Note (*) de MM. **Marcel Raynaud** et **Alain Kayser** [1], présentée par M. André-Romain Prévot.

On peut, à partir d'un filtrat de culture d'une variante de staphylocoque (46-H_1), dérivée de la souche Wood 46, séparer par filtration sur gel de dextrane, une nouvelle hémolysine (hémolysine G), nettement différente des hémolysines α et β. Elle est neutralisable spécifiquement par le sérum homologue, qui est sans action sur l'hémolysine α. L'hémolysine G est active sur les globules rouges de Lapin, d'Homme, de Cheval et de Mouton et est toxique pour la souris après inoculation intraveineuse, et paraît identique à l'hémolysine δ.

On connaît déjà plusieurs hémolysines staphylococciques : α, β, δ [2] et γ [[3], [4]], l'existence de cette dernière étant discutée.

La souche Wood 46, utilisée pour la production de la « toxine » staphylococcique, est considérée comme élaborant essentiellement l'hémolysine α avec des traces seulement d'hémolysine γ [5] et sans hémolysine δ [[5], [6]]. Nous avons isolé diverses variantes à partir de cette souche. Certaines, que nous avons appelées 46-H_1, synthétisent une hémolysine distincte de l'hémolysine α, que nous avons appelée hémolysine G (Garches).

Nous décrivons ici les propriétés qui ont permis de la séparer et de la différencier de l'hémolysine α.

Les cultures de la souche H_1 ont été faites sur milieu de Bernheimer et Schwartz [7], à 38,°5 pendant 24 h, avec agitation dans de gros tubes en verre de 500 ml contenant 100 ml de milieu, analogues aux tubes en T de Monod [8]. Les germes sont éliminés par centrifugation. Le liquide surnageant est concentré par ultrafiltration et lyophilisation. Le produit sec obtenu est redissous en NaCl 0,25 M + phosphate de sodium 0,01 M, de pH 7,0. On effectue ensuite une filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 200). On observe (*fig.* 1) deux pics bien différenciés. Le premier qui correspond aux substances exclues du gel coïncide avec un pic d'activité hémolytique. L'hémolysine présente dans cette fraction est active sur les globules rouges de Lapin et de Cheval, et n'est pas neutralisée par le sérum anti-α utilisé (sérum 383). L'hémolysine α « sort » du gel plus tard. Les premières fractions du premier pic, dépourvues d'activité hémolytique α, peuvent être concentrées par précipitation à faible force ionique (0,01) et à pH 5,0-4,0. La substance ainsi obtenue (hémolysine G) peut être caractérisée de la façon suivante : 1° *Activité hémolytique :* L'hémolysine G lyse les globules rouges des diverses espèces essayées (dans l'ordre des sensibilités décroissantes) : Lapin, Homme, Cheval et Mouton, après incubation à 37° pendant 30 mn, sans augmentation appréciable après refroidissement. Le spectre hémolytique est nettement différent de celui des hémolysines α et β, différent de celui de l'hémoly-

sine γ [d'après Marks ([5]) qui considère que l'hémolysine γ est inactive sur les globules rouges de Cheval] et voisin de celui de l'hémolysine δ. 2° L'ultracentrifugation ([9]) de la préparation G a révélé la présence d'un constituant principal de constante égale à 7,5 S et d'un constituant mineur de constante égale à 10-11 S [toxine α : 3 S ([7]); hémoly-

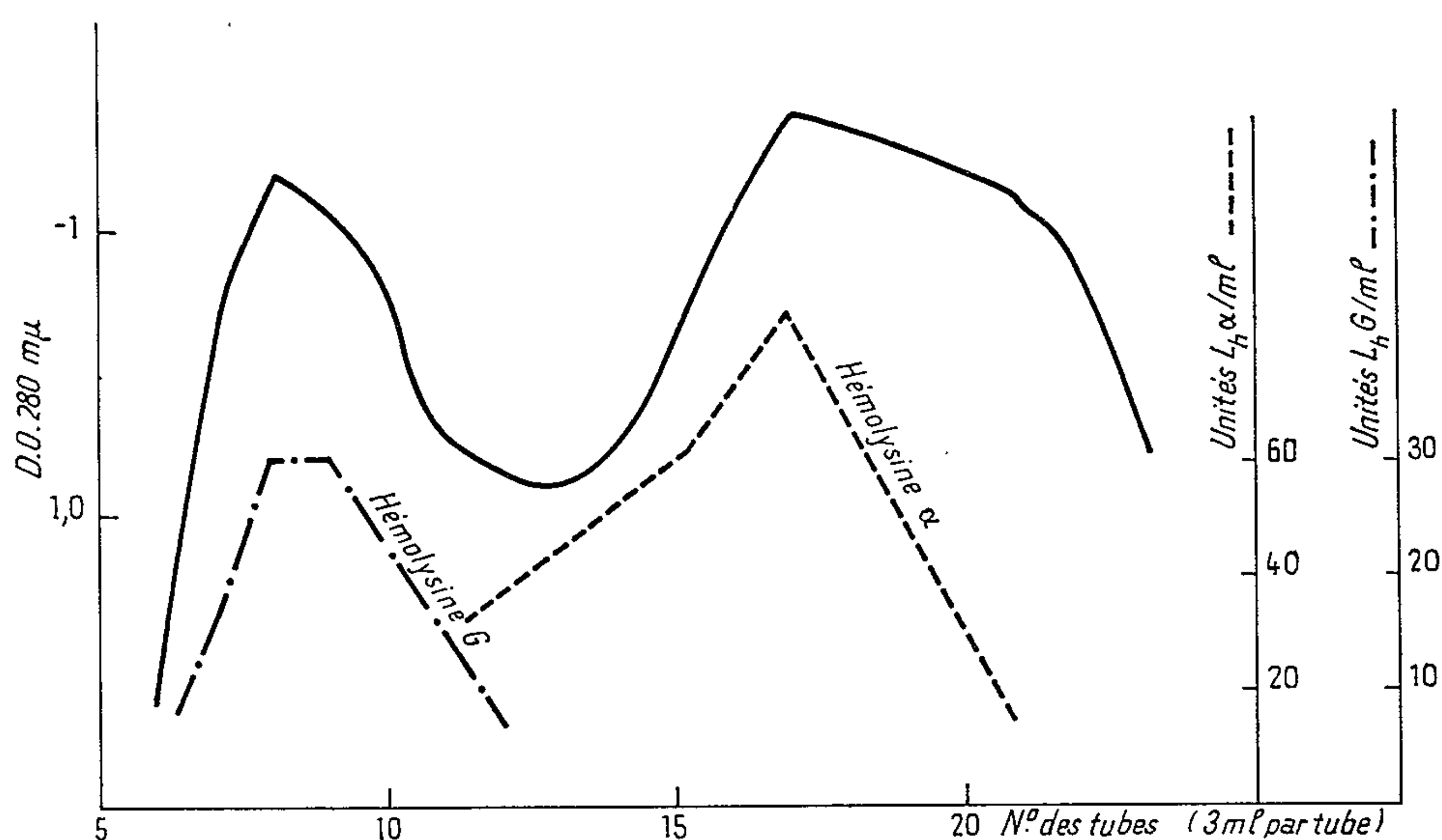


Fig. 1. — Séparation des toxines G et α par chromatographie d'exclusion sur Sephadex G 200. Prise d'essai : 6 ml de toxine brute concentrée. Colonne de 2 × 20 cm. Gel équilibré en tampon phosphate 0,01 M + NaCl 0,25 M, pH 7. La concentration en hémolysine G ou α est exprimée en unités de combinaison : toxine α : unités internationales (Lh α); toxine G : unités mesurées avec un étalon provisoire (Lh G).

sine δ : 6,1 S ([10])]. Le spectre d'absorption est celui d'une protéine (maximum : 280 mμ; minimum : 250 mμ, rapport des absorptions maximum/minimum : 2,50). 3° L'immunoélectrophorèse à pH 8,2, suivie de la détection par addition d'une couche de globules rouges sensibles ([11]), permet de localiser par l'arc d'hémolyse (*fig.* 2), les substances α et G. On peut constater que l'hémolysine G reste localisée au point de dépôt

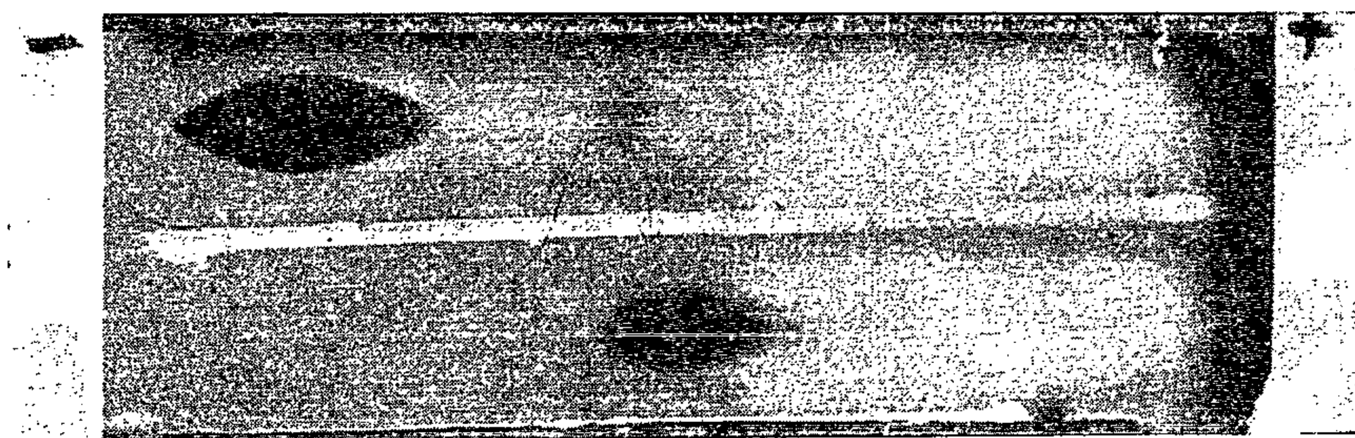


Fig. 2. — Électrophorèse sur gélose : tampon véronal : f. i. = 0,025, pH 8,2. Champ : 6 V/cm; durée : 75 mn. Développement par le sérum anti-α n° 383. On recouvre ensuite la plaque par un gel contenant des globules rouges de Lapin. Les zones d'hémolyse, bien déterminées, apparaissent en noir. *En haut*, hémolysine α; *en bas*, hémolysine G.

de l'échantillon, tandis que la toxine α migre vers la cathode. 4° L'immunisation de lapins (deux injections de 1000 DH 50 avec adjuvant de Freund) a donné un sérum anti-G, neutralisant cette dernière et sans action sur l'hémolysine α. 5° L'hémolysine G est thermostable (100°, 30 mn). Elle est *toxique pour la souris* (D. M. M., voie intraveineuse, de l'ordre de 200 DH 50). 6° Le sérum anti-G ne neutralise pas les hémolysines *brutes* préparées à partir de la souche N. C. T. C. n° 5664 productrice [5] d'hémolysine β et γ. Par contre, il neutralise l'hémolysine δ préparée à partir de la souche Foggie [[10], [12]], selon Yoshida [10].

Discussion. — L'hémolysine G est certainement distincte de l'hémolysine α. Elle est toxique pour la souris. Elle est probablement identique à l'hémolysine δ. Ses rapports exacts [13] avec cette dernière devront être précisés par comparaison avec une préparation cristallisée d'hémolysine S.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Michèle Giméno.

(2) S. D. Elek, *Staphylococcus pyogenes and its relation to disease*, 1 vol., Livingstone, Londres, 1959.

(3) M. L. Smith et S. A. Price, *J. Path. Bact.*, 47, 1938, p. 379.

(4) A. W. Jackson, *VIIIe Congrès international de Microbiologie*, Montréal, 1962, Extrait E 33 A-3.

(5) J. Marks, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 52.

(6) J. Marks et A. C. T. Vaughan, *J. Path. Bact.*, 62, 1950, p. 597.

(7) A. W. Bernheimer et L. L. Schwartz, *J. gene. Microbiol.*, 30, 1963, p. 455.

(8) J. Monod, *La croissance bactérienne*, 1 vol., Hermann, Paris, 1941.

(9) MM. R. et S. Mangalo ont effectué pour nous les déterminations.

(10) A. Yoshida, *Biochem. Biophys. Acta*, 71, 1963, p. 544.

(11) A. H. Stock et J. Uriel, *Nature*, 192, 1961, p. 435.

(12) G. P. Gladstone et W. E. Van Heyningen, *Brit. J. Exp. Path.*, 38, 1957, p. 123.

(13) Nous n'avons pas pu effectuer cette comparaison avec un échantillon d'hémolysine δ préparée par Yoshida (10), cet auteur ayant épuisé son stock de produit pur.

MICROBIOLOGIE. — *Recherches biologiques sur le mondmilch.* Note (*) de M. **Jacques Pochon**, Mlle **Marie Antoinette Chalvignac** et M. **Wolfrang Krumbein**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude cristallographique du mondlich a suscité de nombreuses recherches; l'accord n'est cependant pas total entre les auteurs, en raison de l'instabilité des caractères de cette formation et des difficultés rencontrées pour délimiter le mondlich proprement dit au sein des faciès variés de la calcite dans les grottes [(1), (2)]. Les divergences restent profondes au sujet de sa genèse : processus d'altération ou de néoformation liés aux conditions physiques et chimiques ambiantes; l'intervention de microorganismes a été également envisagée (3).

Dans le cadre de l'activité de la *Commission Scientifique de Sauvegarde de la grotte de Lascaux* (Dordogne), nous avons eu à étudier la biologie du mondmilch de cette grotte (diverticule latéral et sas d'entrée).

Les techniques utilisées ont été celles de la microbiologie du sol (4) pour la mise en évidence des groupements fonctionnels des cycles de l'azote, du soufre et du fer. Parallèlement des dosages chimiques ont été faits sur N, Fe et SO_4^{--}. A titre de comparaison, les mêmes analyses ont été pratiquées sur la roche sous-jacente. Les résultats sont résumés dans les tableaux I et II (nombres rapportés au poids sec, l'humidité des échantillons se situant entre 40 et 50 % selon les dates et les lieux de prélèvement).

Tableau I.

Analyse microbiologique du mondmilch.

	Sas.	Diverticule.
Microflore totale	15 000 000	150 000 000
Fixateurs d'azote :		
Azotobacter	50	50
Clostridium	0	110 000 000
Ammonificateurs	7 500 000	80
Nitrificateurs :		
Nitreux	50	500
Nitriques	100	450
Oxydant du soufre	180	30
Réducteurs	Néant	Néant
Minéralisants	»	»
Sidérobactériales	»	»
Réducteurs du fer	3 500	3 500

Ainsi, le mondmilch est un milieu biologiquement très actif puisque sa microflore totale est du même ordre de grandeur que celle d'un sol moyen.

Tous les groupements fonctionnels telluriques assurant la rotation du cycle de l'azote y sont actifs. Il y a lieu de souligner la présence de fixateurs d'azote moléculaire et d'un grand nombre d'ammonificateurs; ainsi l'azote atmosphérique peut être incorporé au mondlich par voie biologique (sous forme protéique) et ultérieurement minéralisé sous forme d'ammoniaque (cette ammonification pouvant également porter sur toute matière organique azotée d'apport exogène).

TABLEAU II.

Quelques caractères chimiques.

Carbonate de calcium....	96 %	Sulfate................	0,027 %
Fer total..............	22 μg/g	Azote total............	0,034 »
Fe^{++}..................	15 »	» ammoniacal......	0,016 »
Fe^{+++}.................	7 »	» nitrique..........	0,008 »

Ces faits sont à mettre en rapport avec les dosages chimiques : présence d'une quantité relativement importante, pour un minéral, d'azote total dont une proportion élevée est sous forme ammoniacale.

Les résultats microbiologiques montrent également le peu d'importance du cycle du soufre : seuls sont présents les germes oxydants et la teneur en $SO_4^=$ est faible.

Le rôle du cycle du fer paraît également très minime : seule une activité réductrice a été mise en évidence; le fait est à rapprocher de la prédominance du fer réduit dans les échantillons analysés. Il est à noter que la roche sous-jacente est plus riche en fer et que la répartition en est différente (fer total, 1 000 μg; Fe^{++}, 400 μg; Fe^{+++}, 600 μg/g). Lors de la genèse du mondmilch, il y a réduction, donc solubilisation du fer.

Il nous paraît que l'ensemble de ces résultats rend plausible l'hypothèse du rôle de facteurs biologiques dans la formation et l'évolution du mondmilch.

Les proliférations microbiennes rendues possibles par les conditions physiques et chimiques d'ambiance (teneur en eau de la roche, richesse de cette eau en sels dissous, humidité et teneur en CO_2 de l'atmosphère, le tout réglant l'évaporation et les dépôts de surface) aboutit à la synthèse de matière organique, puis d'ammoniaque. L'équilibre de NH_4^- et de CO_2 donc, finalement, des carbonates et bicarbonate de calcium et d'ammonium, pourrait aboutir, selon les formules proposées par Bavendamm ([5]) à la genèse des faciès cristallins du mondmilch ([6]) avec leurs caractères variables en fonction du temps; ces variations seraient en rapport, dans cette hypothèse, avec un équilibre biologique lui-même instable. De toute façon s'atténuerait l'opposition entre partisans de l'altération ou de la néofor-

mation, un tel équilibre couplant étroitement des phases de cristallisation plus ou moins rapide, de dissolution et éventuellement de lapidification finale par asséchement.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. MÉLON et P. BOURGUIGNON, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 85, 1962, p. 234.
(2) P. BOURGUIGNON et J. MÉLON, *Ann. Soc. géol. Belgique*, 86, 1963, p. 345 et 350.
(3) V. CAUMARTIN et P. RENAULT, *Notes biospéol.*, 13, 1958, p. 87.
(4) J. POCHON et P. TARDIEUX, *Techniques d'analyse en microbiologie du sol*, éd. de la Tourelle, Saint-Mandé, 1962.
(5) W. BAVENDAMM, *Arch. für Mikrob.*, 3, 1932, p. 205.
(6) R. BERNASCONI, *Atti Symp. Internaz. Speleol.*, Varenna, 1960.

(Institut Pasteur de Paris, Service de Microbiologie du Sol.)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les microorganismes envahissant les peintures rupestres de la grotte préhistorique de Lascaux.* Note (*) de MM. **Marcel Lefèvre, Guy Laporte** et **Jacques Bauer**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La grotte de Lascaux, située près de Montignac (Dordogne), a été découverte le 12 septembre 1940, et classée monument historique le 27 décembre de cette même année.

Les parois des différentes galeries sont recouvertes de remarquables peintures d'animaux. Ces œuvres, d'après les spécialistes, dateraient de l'Aurignacien moyen, ou de la fin du Magdalénien (environ 20 000 ans).

Leur découverte fut pour la Science et pour l'Histoire de l'Art un événement d'une importance mondiale. La qualité de ces peintures rupestres, leur état de conservation remarquable, les plaçaient au tout premier rang du patrimoine de l'Humanité.

Or, ces peintures risquent actuellement d'être détériorées par divers microorganismes : des Algues, en particulier, tendent, non seulement à les recouvrir, mais semblent favoriser des mutations chromatiques.

Une Commission d'Études scientifiques pour la sauvegarde de la grotte préhistorique de Lascaux a alors été instituée.

En tant que membres de cette Commission (section Biologique), nous avons effectué dans la grotte, un nombre important d'observations, de prélèvements et de mesures dont les résultats font l'objet de cette Note.

1. *Observations.* — La grotte est creusée dans une roche calcaire, relativement imperméable. Ses parois sont recouvertes en grande partie d'un enduit cristallin. Cette couche de calcite, d'épaisseur variable, recouvre des filons d'argile contenant surtout des oxydes de fer.

Les peintures sont presque toujours exécutées sur ce support qui paraît avoir joué un rôle important dans leur conservation. Les pigments utilisés semblent être composés d'oxydes de fer et de manganèse.

La roche est parfois sèche dans la majeure partie de la grotte. Cependant, certaines zones présentent dans l'espace et dans le temps des variations importantes de l'état hygrométrique qui peut aller jusqu'au suintement.

L'humidité de l'atmosphère est voisine de 95 %; la température se stabilise aux environs de 13°C.

En de très nombreux endroits, on observe des taches vertes; certaines recouvrent partiellement les peintures. On n'observe aucune tache sur les zones de la roche riches en manganèse. La présence d'oxyde de fer semble favoriser leur apparition. Les peintures noires (oxyde de manganèse) sont absolument exemptes de colonies vertes. Ceci s'explique par le fait que le manganèse, nécessaire à la croissance des Algues sous forme d'oligo-éléments, devient toxique à plus forte dose.

2. *Étude des prélèvements.* — Des prélèvements de roche ont été faits : à l'extérieur et à proximité immédiate de la grotte; à l'intérieur de la grotte sur la calcite vierge de taches vertes; dans les taches vertes attaquant les peintures, ou recouvrant la calcite.

Ces prélèvements ont été d'abord examinés directement au microscope, puis cultivés en milieux liquides et sur milieux solides (milieux L + C, L — C, S_2T_2) spécialement composés pour la multiplication des Algues.

L'examen microscopique direct des prélèvements ne donne que peu de renseignements : la nécessité d'employer de faibles grossissements, en raison de l'épaisseur des grains de roche, limite énormément l'intérêt des observations. On y décèle seulement la présence exclusive de la Xanthophycée *Chlorobotrys.*

Il en va tout autrement des cultures. Celles-ci ont montré :

1° que la roche, à l'extérieur de la grotte est peuplée de nombreux microorganismes végétaux, en particulier : Cyanophycées (*Oscillatoria*), Chlorophycées (*Stichococcus*, *Chlorella*); Xanthophycées (*Chlorobotrys*), spores de Muscinées, de Champignons inférieurs ainsi que de Bactéries.

En outre, de petits animaux ont pu être observés : Infusoires ciliés, Amibes, Flagellés incolores, Rotifères, Rhizopodes testacés, voire Nématodes (Anguillules diverses);

2° que la calcite exempte d'Algues, prélevée à l'intérieur de la grotte, renferme néanmoins tous les autres microorganismes végétaux et animaux : Bactéries, Champignons, Protistes, et Vers observés à l'extérieur;

3° qu'à l'examen microscopique direct, les Algues constituant les taches vertes se révèlent être uniquement des *Chlorobotrys.* Cependant, en culture, apparaissent des *Stichococcus* et des *Chlorella.* Il faut donc en déduire que ces dernières existent bien aussi dans la grotte, mais seulement à l'état sporadique, n'y trouvant pas les conditions nécessaires à leur multiplication. Ensemencées en même temps que les *Chlorobotrys* sur milieu leur convenant, elles se multiplient alors rapidement et éliminent même les *Chlorobotrys* par hétéroantagonisme.

3. *Processus ayant conduit à la contamination de la grotte.* — Au moment de sa découverte, la grotte ne présentait pas de contamination algale macroscopiquement visible.

Son ouverture au public et son aménagement ont nécessité des travaux considérables, d'où l'introduction massive, par les ouvriers, des microorganismes présents, nous l'avons vu, aux abords immédiats de la grotte.

Un éclairage a du être installé. Environ 125 000 personnes visitaient la grotte chaque année. Elles apportaient des poussières, des substances organiques en provenance de la sueur et de l'haleine, du gaz carbonique et un surcroît d'humidité (respiration), toutes conditions favorables à la multiplication des Algues.

Au début, les Algues se sont multipliées en autotrophie grâce à la présence de la lumière artificielle. Elles ont alors permis l'installation d'une microfaune en lui fournissant la nourriture indispensable.

Les excrétions des Algues et des animaux, leurs cadavres, ont ensuite permis aux bactéries et champignons de se développer.

L'apport de substances organiques par les visiteurs a encore contribué à renforcer la valeur biogénique de la calcite pour les microorganismes.

Ceci était de nature à permettre aux Algues de se multiplier en hétérotrophes à l'obscurité. Cette hypothèse a été vérifiée.

En effet, l'un de nous, par des mesures chromographiques originales et extrêmement précises, a suivi pas à pas l'extension de l'envahissement de la grotte par les Algues. Il a pu déceler, non une invasion désordonnée de la roche, mais une propagation élective selon des cheminements préférentiels.

Or il a été constaté que, malgré sa fermeture au public pendant trois mois et son maintien en obscurité totale, la prolifération algale se trouvait multipliée par 10 après ce laps de temps. La multiplication actuelle des Algues en hétérotrophie semble donc bien établie.

Des techniques de désinfection ont été mises au point, en liaison avec l'Institut Pasteur, pour arrêter la dégradation de ces peintures d'une valeur inestimable.

Leur application à la grotte a donné jusqu'ici d'excellents résultats.

(*Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., à Gif-sur-Yvette*
et *Institut de Photographie scientifique et médicale, de la Faculté de Médecine de Marseille.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Hypersensibilité retardée autologue induite chez le Rat par injection intra-testiculaire de substance adjuvante de Freund.* Note (*) de MM. **André Eyquem**, **Jean Levaditi**, **Pierre Destombes** et **Hermann Krieg**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réaction inflammatoire interstitielle consécutive à l'injection unilatérale de substance adjuvante de Freund dans le testicule du Rat et qui est à l'origine d'une sensibilisation spécifique à l'égard de *M. tuberculosis*, détermine des altérations particulières des tubes séminifères qu'elle englobe. Leur nécrose homogène et la réaction folliculaire qui se produit à leur voisinage ou autour d'amas isolés de spermatozoïdes, affirment l'apparition d'une hypersensibilité retardée autologue, induite à l'égard des cellules de la lignée séminale.

Pour l'étude du mécanisme d'iso- ou d'auto-hypersensibilisation, les injections sous-cutanées de substance adjuvante de Freund [1], associée à un broyat de testicule de Cobaye, ont été utilisées en 1951 et 1955 par Voisin, Delaunay et Barber [2]. Cette méthode a été appliquée depuis chez le Cobaye ou chez le Rat par Freund et coll. [3], par B. H. Waksman [4], Laurence [5], etc. Le transfert de cette sensibilisation au moyen de lymphocytes a été réussi par Boughton et Shild [6].

Les modifications tissulaires que provoquent de telles injections unilatérales, effectuées directement dans le testicule du Rat, font l'objet de la présente Note.

Vers la fin de la première semaine qui suit l'injection, le granulome de résorption histiocytaire, interstitiel, englobe des sphérules du mélange injecté, ainsi que des tubes séminifères. La vitrée de certains d'entre eux étant lysée, les cellules épithéliales de la lignée séminale et les phospholipides qui en dérivent viennent au contact même de ce mésenchyme inflammatoire.

Le contenu de certains de ces tubes devient acellulaire, par suite d'une nécrose massive homogène où ne persistent que les restes nucléaires hématéiphiles des spermatozoïdes. Dans le reste du testicule, les cellules de la lignée séminale poursuivent leur maturation, bien que celle-ci soit retardée ou même modifiée. Ce type de nécrose est celui qui est reconnu depuis Rich [7] et Canetti [8] comme étant une conséquence directe et la preuve de l'apparition d'une hypersensibilité retardée.

Au cours de la troisième semaine, la nécrose s'accentue. Simultanément, dans l'inflammation interstitielle apparaissent des follicules isolés giganto-épithélioïdes ou des nodules épithélioïdes plus volumineux, centrés par une nécrose granulaire acidophile dans laquelle persistent les mêmes reliquats de spermatozoïdes. A ce moment, le diamètre des plages circulaires de nécrose homogène diminue, elles s'imprègnent de calcium et s'entourent d'une fibrose acellulaire. Il en est de même des restes de substance adjuvante que borde seulement une mince couche de granulocytes altérés,

puis de sclérose. A la septième semaine l'ensemble de ces lésions est englobé dans une nappe lympho-plasmocytaire avec des éosinocytes.

Quant aux *M. tuberculosis* tués qui avaient été injectés, ils sont encore colorables dans les lacunes laissées libres par les solvants de la paraffine ou dans certains follicules; les tubes en nécrose homogène et les follicules centrés par des restes de spermatozoïdes en sont dépourvus.

Ces lésions ne se retrouvent, ni dans les zones du testicule éloignées du granulome de résorption, ni dans le testicule du côté opposé. Cependant dans certains tubes séminifères, on constate des troubles de la spermatogenèse qui aboutissent parfois à la formation de plasmodes, possédant jusqu'à 30 ou 40 noyaux. Ces plasmodes d'origine épithéliale sont connus dans certaines orchites humaines ou expérimentales, tuberculeuses ou non. Le grand nombre de leurs noyaux prouve que le trouble initial de la spermatogenèse qui aboutit à la formation de ces spermatides plurinucléés se produit au cours des mitoses nodales.

Les contrôles histologiques effectués sur l'autre testicule qui n'avait reçu aucune injection, ont montré, pendant la deuxième semaine, l'existence de lésions interstitielles (œdème, exsudat séreux et même hyperplasie leydigienne) alors que la spermatogenèse est à peine perturbée (rares plasmodes, identiques à ceux observés dans le testicule injecté).

Ces lésions controlatérales sont transitoires et peuvent être expliquées aussi bien par un mécanisme d'autoimmunisation, prouvé par l'existence d'immunoglobulines circulantes antispermatozoïdes, que par une atteinte du système neurovégétatif, l'apparentant au phénomène de Reilly ([9]).

Tout autre est le mécanisme qu'on est conduit à admettre pour expliquer la nécrose homogène massive des tubes séminifères et la réaction folliculaire giganto-épithélioïde, constatée autour de restes nucléaires de spermatozoïdes. La vascularisation étant intacte, il faut faire appel à un mécanisme d'hypersensibilité retardée autologue, induite chez le Rat par l'injection intra-testiculaire de la substance adjuvante de Freund. Tout se passe comme si l'englobement des cellules de la lignée séminale et de leurs phospholipides dans la réaction inflammatoire locale, génératrice de l'allergie spécifique à l'égard de *M. tuberculosis*, déviait et potentialisait à son profit une partie du mécanisme d'hypersensibilisation. La structure histologique particulière du testicule facilite l'interprétation des lésions et la mise en évidence de ce mécanisme d'auto-sensibilisation induite — mécanisme déjà parfaitement connu en France depuis Lhermitte ([10]) pour certaines leuconévraxites et depuis Witebsky ([11]) pour la thyroïdite chronique de Hashimoto.

(*) Note présentée le 27 avril 1964.

([1]) Emulsor : 1 goutte; *M. tuberculosis* desséchés tués $\simeq$ 6 mg; huile de paraffine : 2 ml. Volume injecté : 0,1 ml par rat.

([2]) G. Voisin, A. Delaunay et M. Barber, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 48 et 89, 1955, p. 307.

(3) J. FREUND, M. M. LIPTON et G. E. THOMPSON, *J. Exp. Med.*, 97, 1953, p. 711.

(4) B. H. WAKSMAN, *J. Exp. Med.*, 109, 1959, p. 311.

(5) K. A. LAURENCE, *Bacteriol. Proc.*, 1962, p. 88.

(6) B. BOUGHTON et H. O. SCHILD, *Immunology*, 5, 1962, p. 522.

(7) A. R. RICH, *The pathogenesis of tuberculosis*, 1 vol., 1944, Springfield, C. C. Thomas, édit.

(8) A. BERNOU et G. CANETTI, *Rev. Tub.*, 12, 1948, p. 613.

(9) A. EYQUEM et H. KRIEG, *Conference on Autoimmunity*, N. Y. Acad. Sc., février 1964 (sous presse).

(10) F. LHERMITTE, *Les leuco-encéphalites*, Flammarion, Paris, 1950.

(11) E. WITEBSKY, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 50, 1957, p. 955.

(*Institut Pasteur.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 MAI 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **André Cailleux** prie l'Académie d'accepter qu'il retire sa candidature à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau de l'Académie le tome IV des *Notices et discours* (1957-1962) et signale qu'il est en distribution au Secrétariat.

M. **Jacques Bourcart** présente l'Ouvrage suivant :

Géologie de la Manche occidentale. Fonds rocheux, dépôts quaternaires, sédiments actuels, par Gilbert Boillot.

M. le **Secrétaire perpétuel** présente l'Ouvrage suivant : Histoire générale des Sciences publiée sous la direction de M. René Taton. Tome III : *La Science contemporaine.* Volume II : *Le XXe siècle.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La psychologie du savant de génie,* par Jean Pelseneer, in Janus. *Revue internationale de l'histoire des sciences, de la médecine, de la pharmacie et de la technique.*

2° National Institute of sciences of India : *Proceedings of the Symposium on Fertility of Indian soils* held at Madras on August 3-4, 1962.

3° Université de Moscou : *Sbornik zadatch po teorii verojatnosteï* (*Recueil d'exercices en théorie des probabilités*), par Lev Dmitrievitch Mechalkin.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **John Carstoiu**, Président de l'**International consultant scientists Corporation**, à Brooklin (Mass.). M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Paul Remlinger,
Correspondant pour la Section de Médecine et de Chirurgie,
par M. **Pierre Lépine** (*).

Nous avons appris la mort, à Tanger, le 9 mars 1964, du doyen des correspondants de la Section de Médecine et de Chirurgie, **Paul Remlinger**, ancien Directeur de l'Institut Pasteur de Tanger.

Paul-Ambroise Remlinger, né le 29 décembre 1871 à Bertrange (Moselle) avait reçu sa formation médicale à l'École du Val-de-Grâce où il se préparait à la médecine militaire. Dès sa sortie de l'École il fut distingué par ses maîtres qui avaient su reconnaître ses qualités de travailleur, ses dons d'observation, son goût pour la bactériologie. Nommé chef de clinique à l'École du Val-de-Grâce en 1893, il y est en 1894 préparateur du laboratoire de bactériologie, puis il est envoyé à Tunis en 1896 comme chef du laboratoire militaire de bactériologie. C'est en 1900 qu'il est détaché du Corps de Santé militaire pour aller rejoindre à Constantinople Maurice Nicolle dont il prend la succession à la fois à l'Institut Antirabique et à l'Institut Impérial de Bactériologie pour en devenir directeur en 1901; il occupera cette double position jusqu'en 1911. Après un bref retour aux laboratoires militaires métropolitains, en 1914, il est à nouveau détaché pour créer un Institut Pasteur à Tanger à la demande du Ministre des Affaires étrangères qui désire marquer ainsi la présence française dans la Zone Internationale du Maroc.

La guerre survient peu après et Remlinger, médecin capitaine, est envoyé en France, d'abord sur le front, puis à la direction du Laboratoire Central de l'Armée. Dès le retour de la paix il reprend la direction de l'Institut Pasteur de Tanger : il ne devait plus la quitter. Et c'est sur place qu'il prendra sa retraite en 1956 dans ce pays auquel il s'était profondément attaché.

Le nom de Remlinger restera illustré par la démonstration, publiée le 13 juin 1903, de la filtrabilité du virus rabique. C'est du reste au virus rabique qu'il a consacré la plus grande partie des travaux qui ont occupé

toute sa carrière. Il s'est d'abord attaché à mettre en évidence les différents modes de contamination de la rage. Il a notamment apporté la preuve de la traversée du placenta par le virus rabique avec atteinte de l'embryon, ce qui explique l'apparition en apparence spontanée de la rage chez de jeunes chiens qui n'ont pas été mordus par un animal enragé. Il a également vérifié la transmission du virus rabique sur la peau rasée de l'animal, sans érosions visibles ni morsures, et décrit les formes anormales que prend l'infection rabique chez les espèces éloignées de ses victimes habituelles telles que la tortue, le hérisson, le coq, le rat. Remlinger s'est également appliqué longuement à l'étude du traitement antirabique et de ses résultats ; il s'est fait un ardent propagandiste de l'emploi du vaccin phéniqué tel que l'avait mis au point l'Italien Fermi. A ce titre il a joué un rôle important dans l'évolution de nos idées en matière de traitement antirabique, et il a contribué à faire du vaccin phéniqué le vaccin actuellement le plus employé dans le monde. De même, il a étudié la genèse des accidents du traitement antirabique et montré que certains chocs attribués au phénol étaient dus à l'emploi, pour le vaccin, de la substance nerveuse de lapin dont il a démontré la toxicité pour l'Homme.

Remlinger a étendu ses investigations à tous les virus qui pouvaient présenter avec le virus rabique une certaine analogie. En particulier, l'étude minutieuse qu'il a faite avec J. Bailly du virus de la maladie d'Aujeszki, ou pseudo-rage, reste un modèle du genre.

Durant la première guerre mondiale, Remlinger avait également étudié, avec Dumas, la dysenterie qui sévissait en Argonne : il a attiré l'attention sur la fréquence et l'importance des accidents surrénaux au cours de cette maladie. A l'occasion des fonctions exercées soit en Turquie, soit au Maroc, il a abordé différents problèmes d'épidémiologie des maladies infectieuses et de bactériologie, touchant entre autres à la fièvre typhoïde, la tuberculose, les streptococcies. Il s'est également occupé de questions d'hygiène générale, de l'alimentation, de l'habitation et de la prophylaxie des maladies infectieuses.

Les travaux de Remlinger, la réputation qu'ils lui avaient value, le firent élire correspondant de l'Académie de Médecine en 1932, puis membre non résident en 1947. Notre Académie l'avait appelé en 1944 comme correspondant de la Section de Médecine et de Chirurgie où il succédait à Sabrazès.

Travailleur acharné, esprit original et entier, Paul Remlinger a été avant tout un expérimentateur sur l'animal. Il était resté fidèle aux méthodes qui avaient marqué l'orientation de la médecine expérimentale au cours de la deuxième moitié du XIXe siècle, et que Pasteur avait génialement appliquées à l'étude des maladies microbiennes. La simplicité des techniques et la rigueur de l'observation restaient pour lui les conditions primordiales d'une bonne expérimentation.

Les conditions mêmes où s'est déroulée sa carrière ont fait que Remlinger a vécu et travaillé en solitaire. Il a eu peu d'élèves, peu de collaborateurs ; le principal d'entre eux, en qui il voyait son successeur, J. Bailly, est mort en 1958 : sa disparition fut pour Remlinger une grande perte. Jusqu'à l'heure de la retraite il continua à travailler avec la même ardeur, comparant diverses souches du virus rabique, étudiant la genèse des accidents du traitement et leur prophylaxie, rappelant inlassablement aux microbiologistes et aux rabiologues les principes fondamentaux essentiels sur lesquels repose une prophylaxie rationnelle de la rage. Même lorsque l'inévitable échéance l'eut éloigné du laboratoire il n'en continua pas moins à dépouiller la littérature des publications touchant aux sujets qu'il avait étudiés et plus particulièrement à la rage, faisant la critique d'une évolution dans les méthodes de recherche et d'expérimentation où il voyait souvent, et parfois à bon droit, une mode inspirée par les travaux étrangers plutôt qu'une évolution logique de la science.

Remlinger a mené la vie d'un sage et d'un ascète. Il ne laisse pas de descendants directs : dans ses dernières volontés il a désigné l'Académie des Sciences au nombre de ses légataires. Bien que peu d'entre nous eurent l'occasion de connaître personnellement Remlinger que sa réserve naturelle et ses séjours à l'étranger tenaient à l'écart des séances académiques, nous garderons pieusement le souvenir de l'homme, du savant et de l'œuvre.

(*) Séance du 20 mai 1964.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Hugh Dryden** et **Giulio Natta** sont élus Associés étrangers, en remplacement de MM. *Théodore de Karman* et *Ernst Gäumann* décédés, et M. **Jean Delhaye**, Correspondant, en remplacement de M. **Pol Swings** élu Associé étranger.

La séance est levée à 16 h 55 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Note* (*) *concernant divers plis cachetés* de M. **Pierre Le Gall**, présentée par M. Maurice Fréchet.

En la séance du 13 janvier 1964, il a été procédé à l'ouverture des plis cachetés suivants déposés par cet auteur :

— Pli n° 14017 déposé le 30 novembre 1959 contenant une Note intitulée : *Calcul des Probabilités. Le Problème de l'attente dans le cas d'un guichet avec service au hasard.*

— Pli n° 14027 déposé le 14 décembre 1959 contenant une Note intitulée : *La loi asymptotique de l'attente dans le cas d'un guichet avec service au hasard* (et rectificatif à la première Note).

— Pli n° 14049 déposé le 8 février 1960 contenant une Note intitulée : *Sur le problème de l'attente dans le cas d'un guichet avec choix des visiteurs au hasard.*

— Pli n° 14077 déposé le 25 avril 1960 contenant une Note intitulée : *Sur le calcul des probabilités.*

— Pli n° 14119 déposé le 29 août 1960 contenant une Note intitulée : *Le problème du guichet « permanent » et celui du service « par groupes ».*

— Pli n° 14189 déposé le 27 février 1961 contenant une Note intitulée : *Arrivées en groupes, avec choix des visiteurs dans l'ordre des arrivées de groupes.*

M. **Maurice Fréchet** eut été disposé à présenter ces Notes à l'Académie mais entre temps leurs textes ont été publiés par l'auteur M. **Pierre Le Gall** dans un Ouvrage intitulé : *Les systèmes avec ou sans attente et les processus stochastiques*, p. 292-315, 361-369, 251-276, 321-326, 334-338, 346-349, 357-360, 370, 443-474 et 277-282 (Dunod).

Ils ne sont donc pas reproduits ici.

(*) Séance du 20 mai 1964.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Un théorème combinatoire non commutatif.* Note de M. **Dominique Foata**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On établit une identité non commutative qui généralise le « Master Theorem » de Mac Mahon.

Soit Ω un anneau commutatif (unitaire), $\Omega[[X^*]]$ (resp. $\Omega[[\overline{X}^*]]$) l'algèbre large du monoïde libre X (resp. du monoïde abélien libre $\overline{X}^*$) engendré par un ensemble totalement ordonné X, α l'homomorphisme canonique de $\Omega[[X^*]]$ sur $\Omega[[\overline{X}^*]]$ et b une application fixe $b : X^2 \to \Omega$.

Pour chaque $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_r}$ de X, de longueur λf positive (en abrégé : $f \in X^{*+}$), on désigne par $\beta f = x_{j_1} x_{j_2} \ldots x_{j_r}$ le mot non décroissant [*cf.* ([4])] de la classe abélienne αf de f et l'on pose

$$\nu f = b(x_{j_1}, x_{i_1})\, b(x_{j_2}, x_{i_2}) \ldots b(x_{j_r}, x_{i_r}) \qquad (\nu f = 1 \text{ si } f = 1).$$

Pour X fini, le « Master Theorem » de Mac Mahon [([1]), p. 93-98] affirme que

$$(1) \qquad \alpha \sum \{ f \nu f : f \in X^* \} = \mathrm{Det}(I - \mathbf{x}B))^{-1},$$

où $\mathbf{x}$ est la matrice diagonale $\mathrm{diag}(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ ($n = \mathbf{card}\, X$), I la matrice unité d'ordre n et B la matrice $(b(x_k, x_{k'}))$ ($1 \leq k, k' \leq n$). *Voir* aussi [([2]), p. 49-50]. Ce résultat permet d'établir des identités telles que l'identité de Dixon ([3]) et divers résultats combinatoires ([4]), ayant des applications dans la théorie des chaînes de Markov [*cf.* Whittle ([5]) et ([6])]. En interprétant $\mathrm{Det}(I - \mathbf{x}B)$ comme le jacobien d'une transformation, Good ([7]) a donné une démonstration du « Master Theorem » très courte par la méthode classique des fonctions analytiques à plusieurs variables complexes.

Le but de la présente Note est d'établir les identités (3), (4) et (5) à partir desquelles on pourrait retrouver (1) par des manipulations algébriques élémentaires.

Dans la suite, on identifiera $\overline{X}^*$ à l'ensemble des applications $a : X \to \mathbf{N}$, telles que $a(x) \neq 0$ pour un nombre fini $\mathbf{dim}\, a$, de $x \in X$ et l'homomorphisme α associera à $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_r}$ de X^* l'application αf définie par

$$(\alpha f)(x) = \text{nombre d'indices } k \text{ tels que } x_{i_k} = x \quad (1 \leq k \leq r) \qquad \text{pour tout} \quad x \in X.$$

De plus, pour un $a \in \overline{X}^*$ donné et pour tout $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_r} \in \alpha^{-1} a$ et $k \in [1, r]$, on posera

$$\gamma_k f = (\alpha x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_k})\, (x_{i_k}) \in \mathbf{N}.$$

Enfin X^{*+} sera muni de l'ordre lexicographique induit par l'ordre de X; et deux mots f et f' de X seront dits *disjoints* s'ils n'ont aucune lettre en

commun et *conjugués* s'il existe $f_1, f_2 \in X^*$ tels que

$$f = f_1 f_2 \quad \text{et} \quad f' = f_2 f_1.$$

Soit maintenant Y un ensemble et $\theta : Y \to X^*$ une bijection, qu'on étend à un épimorphisme de Y^*, le monoïde libre engendré par Y, sur X^*. On définit alors une surjection τ de Y^* sur X^* : soit $g = y_{l_1} y_{l_2} \ldots y_{l_s}$ un mot de Y^*. Posons

$$\theta g = x_{\nu_1} x_{\nu_2} \ldots x_{\nu_r}, \qquad \beta\theta g = x_{j_1} x_{j_2} \ldots x_{j_r}$$

et

$$\Lambda_p = \lambda\theta y_{l_1} + \ldots + \lambda\theta y_{l_p} \qquad (1 \leqq p \leqq s);$$

l'application qui à $h \in [1, r]$ fait correspondre l'indice $k = k(h)$ défini par $x_{j_k} = x_{\nu_h}$ & $\gamma_k \beta\theta g = \gamma_h \theta g$ est une permutation de l'ensemble $[1, r]$. On pose alors

$$\tau g = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_r},$$

où

$$x_{i_k} = x_{\nu_{h+1}} \qquad \text{si} \quad h \neq \Lambda_p \quad \text{pour tout}\ p \in [1, s]$$

et

$$= x_{\nu_{h-\Lambda_p+1}} \qquad \text{si} \quad h = \Lambda_p.$$

On a $\alpha\tau g = \alpha\theta g$ et l'on peut vérifier que l'application est surjective. Pour chaque $f \in X^*$, on peut donc choisir dans $\tau^{-1} f$ un représentant qu'on notera $\bar{\tau} f$.

Introduisons l'ensemble S des mots multilinéaires f de X^* [c'est-à-dire tels que $(\alpha f)(x) \leqq 1$ pour tout $x \in X$] qui sont minimaux dans leurs classes de conjugués. Désignons par S^* le sous-monoïde de Y^* engendré par $\theta^{-1} S$. Alors on démontre les lemmes :

LEMME 1. — *Pour tout $f \in X^*$, on peut choisir $\bar{\tau} f$ dans S^*.*

LEMME 2. — *Si g et g' sont deux éléments distincts de $S^* \cap \tau^{-1} f$, alors on peut construire dans $S^* \cap \tau^{-1} f$ une suite $(g =)\, g^{(1)}, g^{(2)}, \ldots, g^{(m)} (= g')$ tels que $g^{(k)}$ et $g^{(k+1)}$ ne diffèrent que par la permutation de deux lettres consécutives $(1 \leqq k \leqq m - 1)$.*

Maintenant, si pour tout $f = x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_r}$ de S, on pose

$$\mu f = b(x_{i_1}, x_{i_2})\, b(x_{i_2}, x_{i_3}) \ldots b(x_{i_{r-1}}, x_{i_r})\, b(x_{i_r}, x_{i_1})$$

et pour $g = y_{l_1} y_{l_2} \ldots y_{l_s}$ de S^*,

$$\mu g = \mu\theta y_{l_1}\, \mu\theta y_{l_2} \ldots \mu\theta y_{l_s},$$

alors, d'après le lemme 2,

$$g \ \text{et}\ g' \in S^* \cap \tau^{-1} f \ \Rightarrow\ \mu g = \mu g'.$$

On vérifie, d'autre part, pour tout $g \in S^* \cap \tau^{-1} f$

(2) $$\mu g = \nu\tau g = \nu f.$$

Soit alors T le sous-ensemble de S* contenant $\theta^{-1}S$ et les mots $g = y_{l_1} y_{l_2} \ldots y_{l_s}$ $(s > 1)$ tels que $(\theta y_{l_1}, \theta y_{l_2}, \ldots, \theta y_{l_s})$ forme une suite croissante de mots de S disjoints deux à deux. Sur T, on définit la fonction ζ en posant $\zeta g = (-1)^{\lambda g + 1}$. On a alors dans l'algèbre large $\Omega\,[[Y^*]]$, l'identité

$$(3) \qquad \left(1 - \sum \left\{ g \zeta g \mu g : g \in T \right\} \right)^{-1} = \sum \left\{ g \mu g \sum \zeta g_{m_1} \ldots \zeta g_{m_t} : g \in S^* \right\},$$

où dans $\sum \zeta g_{m_1} \ldots \zeta g_{m_t}$ la somme est étendue à toutes les factorisations $g_{m_1} \ldots g_{m_t}$ de g en un nombre arbitraire de facteurs $g_{m_k} \in T$. Enfin, on démontre

LEMME 3. — *Pour tout $f \in X^*$, on a*

$$(4) \qquad \sum \zeta g_{m_1} \zeta g_{m_2} \ldots \zeta g_{m_t} = 1,$$

où la somme est étendue à tous les $g \in S^* \cap \tau^{-1} f$ et pour chaque g à toutes les factorisations $g_{m_1} g_{m_2} \ldots g_{m_t}$ de g en un nombre arbitraire de facteurs $g_{m_k} \in T$.

Des formules (2), (3) et (4), on déduit donc

$$(5) \qquad \sum \left\{ f \nu f : f \in X^* \right\} = \sum \left\{ \tau g \mu g \sum \zeta g_{m_1} \ldots \zeta g_{m_t} : g \in S^* \right\}$$

(1) P. A. MAC MAHON, *Combinatory Analysis*, I, Cambridge University Press, 1915.
(2) M. HALL Jr, *A survey of Combinatorial Analysis*, *Survey in Applied Mathematics*, IV, John Wiley, New York, 1958, p. 35-104.
(3) A. C. DIXON, *Messenger of Math.*, 20, 1890, p. 79-80.
(4) D. FOATA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1672.
(5) P. WHITTLE, *Quart. J. Math. Oxford*, 7, 1956, p. 316-320.
(6) P. WHITTLE, *J. Roy. Stat. Soc.*, B, 17, 1955, p. 235-242.
(7) I. J. GOOD, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 58, 1962, p. 160.

(*Institut de Statistique de l'Université de Paris*
9, *quai Saint-Bernard, Paris* 5e.)

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Calcul de la mesure d'un polyèdre entier par un décompte de points.* Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On peut calculer la mesure d'un polyèdre entier quelconque à k dimensions par des décomptes de points dans les réseaux associés au réseau fondamental, d'indices inférieurs ou égaux à $k/2$ ou à $(k+1)/2$, suivant la parité de k.

Définitions et notations. — Au réseau fondamental G_1 on *associe* $G_n = (1/n)\,G_1$. Le *dénombrant* d'un domaine D est le nombre de points de $D \cap G_n$. Le dénombrant d'un polyèdre est désigné par i_n ou j_n, suivant qu'il est ouvert ou fermé, celui de son bord par p_n. On désigne par j_0 et p_0, qui *a priori* n'ont pas de sens, la caractéristique d'Euler-Poincaré du polyèdre et de son bord ($i_0 = j_0 - p_0$), dont les mesures réticulaires respectives sont V et S.

Rappel. — Théorème 1 [1]. — *Pour tout polyèdre à k dimensions j_n et p_n sont des polynomes en n :*

$$(1)\qquad \begin{cases} j_n = \mathrm{V}n^k + a_1 n^{k-1} + a_2 n^{k-2} + \ldots j_0, \\ p_n = \mathrm{S}n^{k-1} + b_1 n^{k-2} + b_2 n^{k-3} + \ldots + p_0. \end{cases}$$

D'où les formules

$$(2)\qquad \mathrm{V} = \frac{(j-1)^{(k)}}{k!} = \frac{(i-1)^{(k)}}{k!}, \qquad \mathrm{S} = \frac{(p-1)^{(k-1)}}{(k-1)!},$$

où la puissance symbolique signifie qu'il faut remplacer j^r, i^r, p^r par j_r, i_r, p_r (aussi pour $r = 0$).

On peut donc calculer V par le décompte des i_n dans les k premiers réseaux associés. (Pour faire image, disons « compter les volumes ».)

De (1) résulte également

$$(3)\qquad (j-1)^{(k+1)} = (i-1)^{(k+1)} = (p-1)^{(k)} = 0,$$

où cette fois j^r, i^r, p^r sont à remplacer par j_{n-r}, i_{n-r}, p_{n-r}. Cette récurrence permet de calculer un j_n quelconque à partir de ses k premiers représentants.

J'ai formulé la conjecture [2] que $i(n) = (-1)^k j(-n)$ relie les polynomes dénombrants de tout polyèdre entier, et je l'ai démontrée pour $k < 4$. C. Chabauty vient de la démontrer quel que soit k (*Colloque international de Clermont-Ferrand*, avril 1964).

De cette *loi de réciprocité*, j'ai déduit que les formules de récurrence (3) subsistent, si l'on descend aux indices négatifs (ce qui arrive quand on prend $n < k+1$), en convenant que $i_{-\alpha} = (-1)^k j_\alpha$, $j_{-\alpha} = (-1)^k i_\alpha$, $p_{-\alpha} = (-1)^{k-1} p_\alpha$.

Formule de Macdonald. — En s'appuyant sur mon théorème 1, I. G. Macdonald a établi récemment la relation

$$V=\frac{2}{(k-1)k!}\sum_{\alpha=0}^{\alpha=k-1}(-1)^{\alpha}C_{k-1}^{\alpha}\left(j_{k-1-\alpha}-\frac{1}{2}p_{k-1-\alpha}\right)\quad (^3).$$

Elle *donne* V *par le décompte des* j_n *et des* p_n *dans les* $k-1$ *premiers réseaux associés.*

Nous allons voir, en généralisant (2), qu'*il suffit de faire ce décompte dans les* $k/2$ *ou* $(k+1)/2$ *premiers réseaux, suivant que k est pair ou impair.*

Théorème 2. — *Les mesures réticulaires interne et périphérique d'un polyèdre entier k-dimensionnel sont*

$$(4)\qquad V=\frac{(j-1)^{(k)}}{k!}=\frac{(i-1)^{(k)}}{k!},\qquad S=\frac{(p-1)^{(k-1)}}{(k-1)!},$$

où tout j^r, i^r *ou* p^r *est à remplacer par* j_{r-n}, i_{r-n} *ou* p_{r-n}, *n étant un entier relatif quelconque donné. On convient que* $i_{-\alpha}=i(-\alpha)$, *donc d'après la loi de réciprocité,* $i_{-\alpha}=(-1)^k j_\alpha$. [De même $j_{-\alpha}=(-1)^k i_\alpha$ et $p_{-\alpha}=(-1)^{k-1}p_\alpha$].

Cela résulte du seul fait que les polynomes j_n et i_n ont pour terme principal V_n^k, et que le polynome p_n débute par Sn^{k-1}.

Conséquences de ce théorème :

1° *k est pair.* — En prenant $n=k/2=a$, (4) montre que V s'exprime par

$$i_a,\quad i_{a-1},\quad \ldots,\quad i_1,\quad i_0,\quad i_{-1},\quad \ldots,\quad i_{-(a-1)}\,i_{-a}.$$

Or $i_{-\alpha}=(-1)^k j_\alpha=(-1)^k(i_\alpha+p_\alpha)$. Donc V s'exprime bien par les $k/2$ premiers représentants de i_n et de p_n.

2° *k est impair.* — En prenant $n=(k-1)/2$ et en posant $(k+1)/2=a$, on voit de même que V s'exprime par les $(k+1)/2$ premiers représentants de i_n et de p_n.

Corollaires. — I. *Si k est pair*, on déduit facilement de (1),

$$(5)\qquad \frac{k!}{2}V=\sum_{n=0}^{\frac{k}{2}-1}(-1)^n C_k^n\left(i_{\frac{k}{2}-n}+\frac{p_{\frac{k}{2}-n}}{2}\right)+\frac{1}{2}(-1)^{\frac{k}{2}}C_k^{\frac{k}{2}}j_0.$$

En particulier pour un polygone entier et un polyèdre entier à 4 dimensions, on a respectivement

$$V=i+\frac{p}{2}-j_0\qquad\text{et}\qquad V'=i_2+\frac{p_2}{2}-4\left(i+\frac{p}{2}\right)+3j_0.$$

(On supprime l'indice 1, qui se rapporte au réseau fondamental lui-même.)

Si ces polyèdres sont homéomorphes à des boules, $j_0=1$, et

$$V=i+\frac{p}{2}-1,\qquad V'=i_2+\frac{p_2}{2}-4\left(i+\frac{p}{2}\right)+3,$$

II. *Si k est impair* on trouve de même

(6) $$\frac{(k-1)!}{2}S = \frac{1}{2}(-1)^{\frac{k-1}{2}} C_{k-1}^{\frac{k-1}{2}} p_0 + \sum_{n=0}^{n=\frac{k-3}{2}} (-1)^n C_{k-1}^n p_{\frac{k-1}{2}-n}.$$

Pour calculer S il suffit donc de dénombrer p_n dans les $(k-3)/2$ premiers réseaux associés.

Pour les polyèdres à 3 et à 5 dimensions, cette formule s'écrit respectivement

$$S = p - p_0, \qquad S' = \frac{1}{12}(p_2 - 4p + 3p_0).$$

Si ces polyèdres sont homéomorphes à des boules, $p_0 = 2$, et

$$S = p - 2, \qquad S' = \frac{1}{12}(p_2 - 4p + 6).$$

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) E. Ehrhart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 616.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1282.

(3) *Cambridge Phil. Soc.*, octobre 1963, p. 719-729.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la propriété* (P_1) *et les fonctions de type positif.* Note (*) de M. **Hans Reiter**, présentée par M. Gaston Julia.

Suite de deux Notes précédentes [(1), (2)], dont on conserve les notations. On démontre que la propriété (P_1) est équivalente à une propriété classique concernant les fonctions de type positif.

M. Dieudonné a remarqué que la propriété (P_1) implique la propriété (P_p) pour tout $p > 1$ (3). Nous allons montrer d'abord que pour $p = 2$ la réciproque est aussi vraie : $(P_2) \Rightarrow (P_1)$.

Soit G un groupe localement compact satisfaisant à (P_2). Soit K un ensemble compact dans G et soit $\varepsilon > 0$. Il y a donc une fonction $\sigma \in L^2(G)$ telle que

$$\sigma(x) \geqq 0 \ (x \in G), \qquad \int_G \sigma(x)^2 \, dx = 1$$

et

$$\| \sigma_y - \sigma \|_2 < \varepsilon \quad \text{pour tout } y \in K,$$

où $\sigma_y(x) = \sigma(y^{-1}x)$. Posons $s = \sigma^2$; alors

$$s \in L^1(G), \qquad s(x) \geqq 0 \ (x \in G), \qquad \int_G s(x) \, dx = 1,$$

et l'inégalité de Schwarz donne

$$\| s_y - s \|_1 \leqq \| \sigma_y + \sigma \|_2 . \| \sigma_y - \sigma \|_2 < 2\varepsilon \quad \text{pour tout } y \in K.$$

Ainsi G possède la propriété (P_1) (4).

Considérons maintenant un problème classique, dont l'origine se trouve dans l'Ouvrage de M. A. Weil (5) et qui a été généralisé par M. R. Godement (6) et puis étudié par M. O. Takenouchi (7) : Étant donné un groupe localement compact G, peut-on approcher la constante 1, uniformément sur tout ensemble compact de G, par des fonctions (de type positif) de la forme $k \star \tilde{k}$, où $k \in \mathcal{K}(G)$ et $\tilde{k}(x) = \overline{k(x^{-1})}$ (8) ? Disons que G possède la propriété (P') si cette approximation est possible.

Il est remarquable que *la propriété* (P') *est équivalente à* (P_1).

La démonstration est assez simple. Comme nous savons déjà que $(P_1) \Leftrightarrow (P_2)$, nous allons montrer $(P_2) \Leftrightarrow (P')$. Supposons que G satisfait à (P_2) et choisissons un ensemble compact $K \subset G$ et un nombre $\varepsilon > 0$. Il y a alors une fonction $s \in \mathcal{K}(G)$ — non seulement dans $L^2(G)$ — telle que $\| s \|_2 = 1$ et $\| s_y - s \|_2 < \varepsilon$ pour tout $y \in K$; comme

$$| s \star \tilde{s}(y) - s \star \tilde{s}(e) | \leqq \| s_y - s \|_2 . \| s \|_2,$$

il résulte

$$| s \star \tilde{s}(y) - 1 | < \varepsilon \quad \text{pour tout } y \in K,$$

c'est-à-dire $(P_2) \Rightarrow (P')$. Supposons maintenant que G satisfait à (P'); alors, si K est un ensemble compact dans G et $\varepsilon > 0$, il y a une fonction $k \in \mathcal{K}(G)$ telle que $|1 - k \star \tilde{k}(y)| < \varepsilon$ pour tout $y \in K$, et il est aisé de voir qu'on peut même choisir k de manière que $k \star \tilde{k}(e) = 1$. On peut ainsi écrire

$$(\| k_y - k \|_2)^2 = 2 - 2 \operatorname{Re} \{ k \star \tilde{k}(y) \} \leq 2 | 1 - k \star \tilde{k}(y) |,$$

ce qui entraîne

$$(\| k_y - k \|_2)^2 < 2\varepsilon \quad \text{pour tout } y \in K,$$

et en posant $s = |k|$ on voit que G satisfait à (P_2).

Du résultat ci-dessus, combiné avec celui de (1), il s'ensuit alors : *le problème de Weil-Godement admet une solution affirmative pour tous les groupes localement compacts résolubles* et pour tout produit semi-direct d'un groupe compact et d'un groupe abélien. C'est une extension partielle d'un théorème de M. Takenouchi (9). D'autre part, on voit que le résultat de (2) entre comme cas particulier dans ce théorème.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) H. Reiter, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3627.

(2) H. Reiter, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2883.

(3) J. Dieudonné, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 275-292 (*voir* p. 285).

(4) C'est d'ailleurs la même méthode dont on s'est servi antérieurement [H. Reiter, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 401-427 (*voir* p. 404-406)].

(5) A. Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques et ses applications*, Hermann et Cie, Paris, 1940; 2e éd. 1953 (*voir* p. 60).

(6) R. Godement, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 63, 1948, p. 1-84 (*voir* p. 76, problème 4 et problème 5).

(7) O. Takenouchi, *Math. J. Okayama Univ.*, 4, 1954-1955, p. 143-173.

(8) La notation $\mathcal{K}$ (G) est celle de M. N. Bourbaki; dans (1) et (2) on a employé la notation L (G) de M. A. Weil (5).

(9) *Loc. cit.* (7), théorème 2; observons que dans le lemme 3.7, on suppose en fait que G/N est compact. L'emploi de la propriété (P_1) au lieu de (P') permet d'ailleurs de simplifier les démonstrations.

(*Department of Mathematics, The University, Newcastle upon Tyne, 1, England.*)

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Extension de l'algorithme additif à la programmation en nombres entiers et à la programmation non linéaire.* Note (*) de M. **Egon Balas**, transmise par M. Jean Leray.

Dans [1], un algorithme additif a été proposé pour la résolution des programmes linéaires en variables bivalentes (0 ou 1). Une version modifiée de cet algorithme est proposée ici pour la résolution des programmes linéaires en nombres entiers. Un procédé est indiqué pour approximer les solutions optimales (si elles existent) des programmes non linéaires à l'aide de l'algorithme additif.

1. Programmes linéaires en nombres entiers (PLNE). — Tout PLNE peut être écrit sous la forme suivante :

Minimiser

$$z = c'x' \tag{1'}$$

sous les conditions

$$A'x' \gtreqless b', \tag{2'}$$

$$x'_j \geqq 0, \quad \text{entiers} \quad (j \in \mathcal{R}), \tag{3'}$$

où $c' = (c'_j)$, $x' = (x'_j)$ $(j = 1, \ldots, n)$ et $b' = (b'_i)$ $(i = 1, \ldots, q)$ sont des vecteurs, $A' = (a'_{ij})$ est une matrice $q \times n$, et $\mathcal{R} = \{1, \ldots, n\}$.

On ajoutera à (2') une contrainte de la forme

$$x_0 + \sum_{j \in \mathcal{R}} x'_j = L, \tag{2'a}$$

où L est un entier suffisamment large selon la définition ci-dessous, et x_0 est une variable complémentaire non négative. Si $c'_j < 0$ pour au moins un j, on choisira j_* tel que $c'_{j_*} = \min_j (c'_j)$ et l'on posera en (1') et (2')

$$x'_{j_*} = L - x_0 - \sum_{j \neq j_*} x'_j. \tag{2'b}$$

En remplaçant toute équation [sauf (2' a)] par deux inéquations de sens contraire et en multipliant par -1 toute inéquation de la forme $\geqq$, on pourra formuler le PLNE de la façon suivante :

Minimiser

$$z = -c'_{j_*} L + cx \tag{1}$$

sous les conditions

$$Ax + y = b(L), \tag{2}$$

$$0 \leqq x_j \leqq L, \quad \text{entiers} \quad (j \in \mathcal{N}), \tag{3}$$

$$y \geqq 0, \tag{4}$$

où $c = (c_j) \geqq 0$, $A = (a_{ij})$, $b(L) = (b_i(L))$ et $x = (x_j)$ ont été déduits respectivement de c', A', b' et x' par les transformations ci-dessus,

et $y = (y_i)$ $(i = 1, \ldots, m)$ est un vecteur des variables complémentaires, m étant le nouveau nombre des contraintes $(\{1, \ldots, m\} = \mathcal{M})$, et $\mathcal{N}$ étant le nouvel ensemble des indices j des variables $(\mathcal{N} = \{0, 1, \ldots, j_* - 1, j_* + 1, \ldots, n\}$ si la substitution ($2'$ b) a eu lieu, et $\mathcal{N} = \mathcal{R}$ au cas contraire).

Un entier L sera appelé *suffisamment large* s'il assure l'équivalence des problèmes ($1'$), ($2'$), ($3'$) et (1), (2), (3), (4). Ce dernier problème sera désigné par P (L).

2. L'ALGORITHME ADDITIF II. — En utilisant les idées de [2], à l'aide de la substitution

$$x_j = \sum_{p \in \mathfrak{P}} 2^p x_{jp} \quad (j \in \mathcal{N}), \qquad x_{jp} = 0 \text{ ou } 1 \quad (j \in \mathcal{N},\, p \in \mathfrak{P}), \tag{5}$$

où p sont des entiers non négatifs et $\mathfrak{P} = \{p \mid 2^p \leqq L\}$, on peut transformer P (L) dans un programme linéaire en variables bivalentes — notons par $P(L)^{0-1}$ ce nouveau problème, et par A^{0-1} la matrice des coefficients du système respectif des contraintes — ayant les particularités suivantes :

a. A^{0-1} peut être partagée en cellules $m \times n$, les éléments de la $p^{\text{ième}}$ cellule étant de la forme $2^p a_{ij}$;

b. Tous les éléments de la dernière ligne de A^{0-1} sont positifs et de la forme 2^p [parce que $a_{mj} = 1$, *voir* ($2'$ a)].

Notons la $s^{-\text{ième}}$ solution de $P(L)^{0-1}$ obtenue à l'aide de l'algorithme additif par

$$u^s = (x^s, y^s) = (x_1^s, \ldots, x_n^s, y_1^s, \ldots, y_m^s), \qquad x_j^s = \sum_{p \in \mathfrak{P}} 2^p x_{jp}^s \quad (j \in \mathcal{N}) \tag{7}$$

et introduisons

$$J_s = \{(jp) \mid j \in \mathcal{N},\, p \in \mathfrak{P},\, x_{jp}^s = 1\}, \tag{8}$$

$$a_{ij_0} = \begin{cases} 0 & \text{pour } i \text{ tel que } a_{ij} \geqq 0 \text{ pour chaque } j \in \mathcal{N}, \\ \min\limits_{j \in \mathcal{N}} a_{ij} & \text{pour tout autre } i \end{cases} \tag{9}$$

et

$$\mathcal{M}_{jp}^{s-} = \{i \mid y_i^s - 2^p a_{ij} < 0\}. \tag{10}$$

Alors, en utilisant les particularités a et b de $P(L)^{0-1}$, on peut démontrer la

PROPOSITION 1. — *Étant donné une solution u^s de $P(L)^{0-1}$, si une solution $u^t \geqq 0$ existe telle que $J_s \subset J_t$, alors pour chaque paire $(jp) \in (J_t - J_s)$ on a*

α. $2^p \leqq y_m^s$;

β. $\sum_{j \in \mathcal{N}} (2^{p+1} - 1)\, a_{ij}^- \leqq y_i^s \quad (i \mid y_i^s < 0)$;

γ. $y_i^s - 2^p a_{ij} \geqq (y_m^s - 2^p)\, a_{ij_0}$.

Cette proposition conduit à une adaptation de l'algorithme additif aux PLNE (algorithme additif II), de façon à accélérer sa convergence par rapport à la version initiale.

3. DÉTERMINATION D'UN L SUFFISAMMENT LARGE. — Souvent on peut obtenir du système (2) une contrainte de la forme

$$(11) \qquad \sum_{j\in\mathcal{N}} \alpha_j x_j \leqq \beta, \quad \alpha_j > 0 \qquad (j\in\mathcal{N}),$$

où

$$(12) \qquad \alpha_j = \sum_{i\in\mathcal{M}} k_i a_{ij}, \qquad \beta = \sum_{i\in\mathcal{M}} k_i b_i(\mathrm{L}), \quad k_i \geqq 0 \qquad (i\in\mathcal{M}).$$

Soit $\alpha = \min_{j\in\mathcal{N}} \{\alpha_j\}$. Alors $\mathrm{L} = \beta/\alpha$ est suffisamment large, parce que

$$(13) \qquad \sum_{j\in\mathcal{N}} x_j \leqq \sum_{j\in\mathcal{N}} \frac{\alpha_j}{\alpha} x_j \leqq \frac{\beta}{\alpha} = \mathrm{L}.$$

Si ce procédé n'est pas applicable, on donnera à L une valeur initiale arbitraire L_0. Après la résolution de P (L_0), il faudra alors résoudre le programme linéaire ordinaire P' (L_0) obtenu de P (L_0) en substituant $-y_0$ à x_0 et en remplaçant (3) par des conditions de non négativité pour toutes les variables. Soit u^t la solution optimale (si elle existe) de P (L_0), w la solution optimale (si elle existe) de P' (L_0), z_t la valeur de z pour u^t, et $z(w)$ la valeur de z pour w. Les situations suivantes sont alors possibles :

a. P' (L_0) n'a pas de solution réalisable. Conclusion : L_0 est suffisamment large;

b. w et u^t existent, et $z(w) \geqq z_t$. Même conclusion;

c. w existe, mais soit que u^t n'existe pas, soit qu'elle existe mais $z(w) < z_t$. Conclusion : L_0 n'est pas suffisamment large.

Il faut choisir $\mathrm{L}_1 > \sum_{j\in\mathcal{N}} \bar{x}_j$, où $\bar{x}_j$ sont les valeurs des x_j dans w, et appliquer de nouveau l'algorithme additif à P (L_1), puis résoudre P' (L_1). En un nombre fini de pas ou aboutit à l'une des situations *a.* et *b.*;

d. P' (L_0) a une solution réalisable, mais pas de solution optimale (finie). Aucune conclusion ne résulte pour P (L_0).

4. PROGRAMMES NON LINÉAIRES. — On appellera programme *algébrique* (PA) le problème suivant :

Minimiser

$$(14) \qquad f_0(x_1, \ldots, x_n)$$

sous les conditions

$$(15) \qquad \begin{cases} f_i(x_1, \ldots, x_n) \gtreqless 0 & (i=1, \ldots, m), \\ 0 \leqq x_j \leqq \mathrm{L}_j & (j=1, \ldots, n), \end{cases}$$

$x_1, \ldots, x_n$ étant des nombres réels et $f_0, f_1, \ldots, f_m$ des fonctions algébriques à valeurs réelles. On a la

Proposition 2. — *A l'aide de l'algorithme additif on peut approximer à n'importe quel degré de précision la solution optimale (si elle existe) de tout programme algébrique.*

a. On transformera le PA quelconque dans un programme algébrique en variables bivalentes à l'aide de la substitution

$$(16) \qquad x_j = \sum_{p=-p_*}^{p_j} 2^p x_{jp}, \qquad x_{jp} = 0 \text{ ou } 1 \qquad (j = 1, \ldots, n),$$

où p_j est un entier tel que $p_j = \max\{p \mid 2^p \leqq L^j\}$, et p_* est un entier positif défini par le degré de précision $1/2^{p_*}$ désiré.

Notons, en renumérotant les variables, par $\varphi_0(x_1, \ldots, x_r)$ et $\varphi_i(x_1, \ldots, x_r)$ les fonctions obtenues de f_0, respectivement de f_i.

b. On transformera φ_0 et φ_i en formes multilinéaires (polynomes linéaires en chaque variable bivalente $x_1, \ldots, x_r$) à l'aide du procédé indiqué en [3] :

$$(17) \qquad \begin{aligned} \varphi(x_1, \ldots, x_r) &= x_1[\varphi(1, x_2, \ldots, x_r) - \varphi(0, x_2, \ldots, x_r)] + \varphi(0, x_1, \ldots, x_r) \\ &= x_1\psi_1(x_2, \ldots, x_r) + \psi_2(x_2, \ldots, x_r); \qquad \ldots \quad (^4). \end{aligned}$$

c. On transformera les formes multilinéaires obtenues en fonctions linéaires, à l'aide du procédé indiqué en [5] :

$$(18) \qquad x_1 x_2 \ldots x_r = y, \qquad \sum_{j=1}^{r} x_j - ry \geqq 0, \qquad \sum_{j=1}^{r} x_j - y \leqq r - 1, \qquad y = 0 \text{ ou } 1.$$

d. On appliquera alors l'algorithme additif au programme linéaire en variables bivalentes obtenu.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) E. Balas, *Comptes rendus*, 258, 1964, n° 15, p. 3817-3820.

(2) R. Fortet, *Rev. Fr. de Rech. Opt.*, 4, 1960, p. 17-25.

(3) P. Ivanescu, I. Rosenberg et S. Rudeanu, *Stud. Cerc. Matem.*, 14, 1963, n° 3, p. 359-364.

(4) Si φ est une fonction algébrique fractionnaire, le polynome qui résultera du développement (17) pourra contenir des termes de la forme $(a/0)\, x_{k_1} \ldots x_{k_q}$ (a étant un nombre réel). On conviendra alors d'annuler tous ces termes en ajoutant des contraintes supplémentaires du type $x_{k_1} \ldots x_{k_q} = 0$.

(5) R. Fortet, *Cahiers du Centre d'Ét. de Rech. Opt.*, n° 4, 1959, p. 5-36.

(*Institut de Mathématiques de l'Académie de la R. P. Roumaine, 47, rue M. Eminescu, Bucarest 3, Roumanie.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sillage turbulent établi derrière un cylindre chauffé.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, transmise par M. Léopold Escande.

Une théorie sur la diffusion dans un champ de turbulence stationnaire non homogène a été esquissée dans une Note précédente [1]. Les trois entités chaleur, matière, quantité de mouvement diffusent de façon identique, avec le même coefficient de diffusion par turbulence ν_t; mais du fait de la non-uniformité de ν_t dans une direction Oy, il existe localement un flux de densité $-(\partial\nu_t/\partial y)$ qui, pour respecter la condition d'état stationnaire, doit être compensé par un flux adverse égal. Ce dernier transporte les trois entités considérées, mais s'il est admis que le transport de quantité de mouvement par ce flux antagoniste est négligeable, on peut expliquer que la diffusion *apparente* dans le fluide soit identique pour la chaleur et la matière en dilution dans le fluide et moins intense pour la quantité de mouvement.

L'étude de l'écoulement turbulent établi dans les conduites semble qualitativement en accord avec cette description [2]. Il sera considéré dans cette Note le sillage turbulent d'un cylindre infiniment long, de diamètre d, chauffé à une température T_0 et placé transversalement dans un écoulement à vitesse uniforme U_0. Les mesures faites dans le cas de l'air [[3], [4], [5]] pour des sections droites du sillage, à des distances supérieures à 500 d en aval du cylindre, montrent que le profil des vitesses déficitaires est sensiblement moins étendu que celui des températures et que la chaleur semble diffuser deux fois plus énergiquement que la quantité de mouvement.

L'écriture des équations est simplifiée car la composante longitudinale de vitesse (suivant la direction Ox) est $U_0 + u$, avec $u \ll U_0$; d'autre part, la viscosité moléculaire du fluide ν peut être négligée devant ν_t. Le problème est défini par les équations suivantes :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \tag{1}$$

$$U_0 \frac{\partial}{\partial x} \int_{\infty}^{y} u\, dy - \nu_t \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \tag{2}$$

$$U_0 \frac{\partial}{\partial x} \int_{\infty}^{y} t\, dy - \left(\nu_t \frac{\partial t}{\partial y} + \frac{\partial \nu_t}{\partial y} t \right) = 0. \tag{3}$$

Dans la dernière équation, t représente la température locale du fluide et le deuxième terme entre parenthèses est lié au transport de chaleur par le flux adverse.

L'analyse dimensionnelle et l'expérience suggèrent l'utilisation de la variable réduite $\eta = y/\sqrt{xd}$ et de

$$u = A\left(\frac{d}{x}\right)^{\frac{1}{2}} U_0 f(\eta),$$

$$t = B\left(\frac{d}{x}\right)^{\frac{1}{2}} T_0\, \theta(\eta), \qquad \text{avec} \quad f(0) = \theta(0) = 1.$$

La solution du problème ne peut être obtenue qu'une fois explicitée la fonction ν_t. Pour cela, on est aidé par l'expérimentation de Townsend ([4]), laquelle concerne la mesure au fil chaud de $\overline{v'^3}$, moyenne cubique des fluctuations de la composante transversale de la vitesse en un point :

$$(4) \qquad \nu_t = \frac{1}{2} C U_0 d (1 + a\eta^2)^{-1}.$$

Les lettres A, B, C représentent des nombres purs.

Les équations (2) et (3) se transcrivent respectivement :

$$(5) \qquad (1 + a\eta^2)\,\eta f + C\frac{df}{d\eta} = 0,$$

$$(6) \qquad [1 - 2aC(1 + a\eta^2)^{-2}]\eta\,\theta + C(1\, a + \eta^2)^{-1}\frac{d\theta}{d\eta} = 0.$$

1. *Profil des vitesses du fluide dans une section droite.* — La solution de l'équation (5) s'obtient sans difficulté :

$$(7) \qquad f(\eta) = \exp\left[-\frac{1}{2C}\eta^2\left(1 + \frac{a\eta^2}{2}\right)\right].$$

Il reste à déterminer les valeurs des paramètres C et a de façon que les résultats expérimentaux soient décrits convenablement. En fait, les mesures donnent la valeur de $\eta = \eta_*$ pour laquelle $f(\eta) = 1/2$, si bien qu'il n'y a en réalité qu'un seul paramètre indépendant. On fixe ainsi $1/(2C) = 12{,}882$ et $a = 7{,}546$, valeurs pour lesquelles le profil des vitesses est représenté d'une façon satisfaisante *dans toute l'épaisseur du sillage.*

2. *Profil des températures du fluide.* — Il est de même très facile d'obtenir la solution de l'équation (6) :

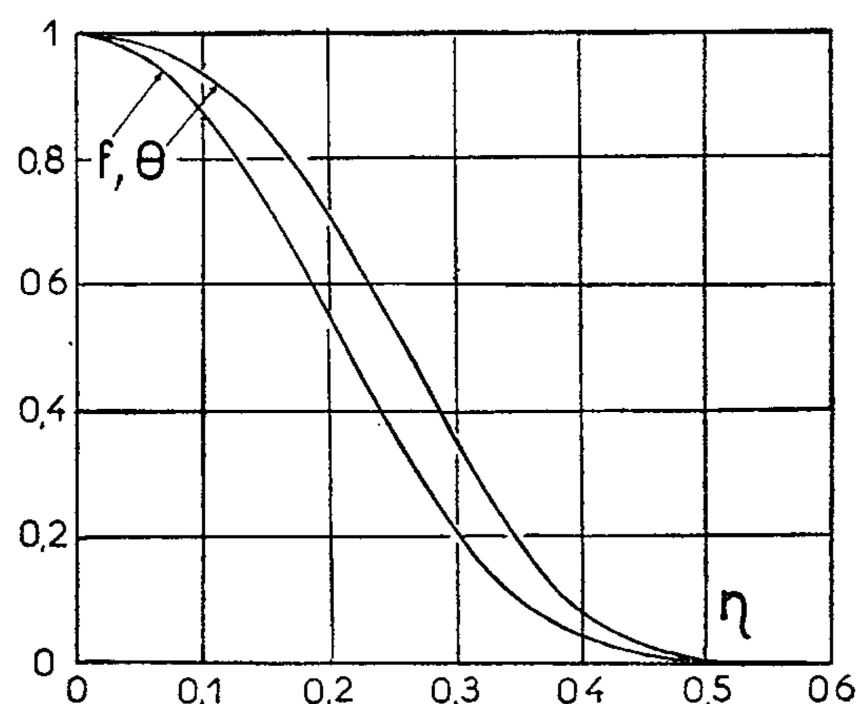
$$(8) \qquad \theta(\eta) = (1 + a\eta^2)\exp\left[-\frac{1}{2C}\eta^2\left(1 + \frac{a}{2}\eta^2\right)\right]$$

ou bien

$$\theta(\eta) = (1 + a\eta^2) f(\eta).$$

La figure ci-contre représente les deux profils, cinématique et thermique, lesquels sont en parfait accord avec l'expérience ([4]). On constate en particulier que le champ des vitesses déficitaires est moins étendu que

le champ des températures. D'autre part, là où meurt le sillage thermique, soit à environ $\eta = 0{,}50$, le coefficient de diffusion turbulente ν_t (ou de viscosité par turbulence) est dans le cas des expériences de Townsend $[(U_0 d/\nu) = 1360]$, neuf fois plus grand que celui de viscosité moléculaire. La simplification qui consiste à négliger ν devant ν_t est donc valable. On constate aussi que le sillage turbulent proprement dit possède une épaisseur plus importante qu'il n'est supposé généralement en se basant sur les mesures de température du fluide.



3. *Justification du choix de* $\nu_t(\eta)$. — Bien que la concordance entre l'expérience et les solutions (7) et (8) soit très satisfaisante, on peut se demander si le choix de l'expression (4) pour représenter la variation de ν_t en fonction de η est valide. Le Mémoire de Townsend donne sous forme d'une courbe la variation du groupement $R = (\overline{v'^3}/U_0^3)(x/d)^{3/2}$: nul à l'origine, R augmente par valeurs positives avec η, est maximal pour η voisin de η_*, puis diminue pour s'annuler progressivement quand η continue à croître.

Si $\overline{v'^3}$ est positif, cela signifie que les valeurs positives de v' l'emportent statistiquement sur les valeurs négatives; il existe donc un flux dû à la turbulence dans la direction des η croissants. Cela correspond bien à l'expression (4) pour laquelle $\partial\nu_t/\partial y$ densité du flux adverse, est négative. Si l'on admet enfin que $-(\partial\nu_t/\partial y) = K(\overline{v'^3})^{1/3}$ avec K constant, on remarque à l'aide de (4) que R est proportionnel à $\eta^3/(1 + a\eta^2)^6$, conclusion acceptable quand on apprécie la difficulté de la mesure de $\overline{v'^3}$.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. Gosse, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2395.
(2) J. P. Malenge, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2014.
(3) H. Schlichting, *Ingr. Arch.*, 5, 1930, p. 533.
(4) A. Townsend, *Austral. J. Sc. Res.*, A 2, 1949 *b*, p. 451.
(5) H. Reichardt, *V. D. I.-Forsch.*, 1951, p. 414.

(*E.N.S.I.C.*, 1, *rue Grandville, Nancy.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contrainte sur une paroi en contact avec un fluide visqueux classique, un fluide de Stokes, un fluide de Coleman-Noll.* Note (*) de M. **Ratip Berker**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous nous proposons de donner une expression simple de la contrainte qui s'exerce sur une paroi en contact avec un fluide [1]. Nous supposerons successivement qu'il s'agit : *a.* d'un fluide visqueux classique; *b.* d'un fluide de Stokes; *c.* d'un fluide du deuxième ordre au sens de Coleman et Noll. La paroi sera supposée d'abord fixe, ensuite en mouvement.

1. Paroi fixe. — *a. Fluide visqueux classique.* — Soient $\vec{v}$ le champ des vitesses du fluide, $\mathbf{D} = (\nabla\vec{v})_s$ le tenseur des taux de déformations, p la pression, μ et λ les coefficients de viscosité. Le tenseur des contraintes est donné par la loi de Cauchy-Poisson :

$$\mathbf{T} = (-p + \lambda\theta)\,\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{D},$$

où $\mathbf{I}$ représente le tenseur unité, et où l'on a posé $\theta = \operatorname{div}\vec{v}$. Soient M un point quelconque de la paroi S et $\vec{n}$ le vecteur unitaire de la normale à S en M, normale dirigée vers le côté où se trouve le fluide. La contrainte $\vec{t}$ exercée par le fluide sur S au point M est donnée par la relation

$$\vec{t} = \vec{n}.\mathbf{T} = (-p + \lambda\theta)\,\vec{n} + 2\mu\vec{n}.\mathbf{D},$$

qu'on peut mettre sous la forme suivante :

$$\vec{t} = (-p + \lambda\theta)\,\vec{n} + 2\mu\vec{n}.\nabla\vec{v} - 2\mu(\vec{\omega}\wedge\vec{n}), \tag{1}$$

$\vec{\omega} = 1/2 \operatorname{rot}\vec{v}$ désignant le tourbillon.

La relation (1) donne l'expression de la contrainte qui s'exerce sur un élément d'aire quelconque normal à $\vec{n}$. Mais sur la paroi S on doit avoir $\vec{v} = 0$. En utilisant cette condition, on peut montrer [2] qu'il est possible de déduire de la relation (1) la suivante :

$$\vec{t} = [-p + (\lambda + 2\mu)\,\theta]\,\vec{n} + 2\mu(\vec{\omega}\wedge\vec{n}). \tag{2}$$

Compte tenu du fait que le vecteur $\vec{\omega}$ est, en tout point de S, tangent à cette surface, la relation (2) permet d'énoncer la proposition suivante : *En tout point d'une paroi fixe en contact avec un fluide visqueux classique, la contrainte normale $\vec{t}_n$ a pour grandeur $p - (\lambda + 2\mu)\,\theta$, et la contrainte tangentielle $\vec{t}_s$ est égale au produit par 2μ du vecteur tourbillon $\vec{\omega}$ tourné de 90° dans le plan tangent, dans le sens négatif par rapport à $\vec{n}$.* En particulier, si le fluide est incompressible, on a $\theta = 0$, et la contrainte normale a pour grandeur p.

La relation (2) et la relation (7) qui lui correspond dans le cas d'une paroi mobile sont très utiles dans le calcul de la résultante générale $\vec{R}$ et du moment résultant $\vec{M}$ des forces appliquées par un fluide sur un corps solide qui est fixe ou mobile au sein de ce fluide. Supposons que le fluide soit incompressible. Les relations (2) et (7) montrent qu'il suffit, pour calculer $\vec{R}$ et $\vec{M}$, de connaître p et $\vec{\omega}$ (ou $\vec{\omega}_r$) sur la surface qui limite le solide : on n'a nullement besoin de connaître les composantes du tenseur des contraintes, composantes dont le calcul est souvent pénible [7].

b. Fluide de Stokes. — L'équation constitutive d'un fluide de Stokes s'écrit [9] :

$$\mathbf{T} = (-p + \alpha)\,\mathbf{I} + \beta\mathbf{D} + \gamma\mathbf{D}^2;$$

dans cette équation, α, β et γ sont des fonctions scalaires des invariants principaux δ_1, δ_2, δ_3 de $\mathbf{D}$ et des variables thermodynamiques d'état; si le fluide est compressible, α doit s'annuler quand $\mathbf{D} = 0$, et s'il est incompressible, on doit poser $\alpha \equiv 0$. La contrainte $\vec{t}$ qui s'exerce sur S au point M est donnée par la relation

$$(3)\qquad \vec{t} = \vec{n}.\mathbf{T} = (-p + \alpha)\,\vec{n} + \beta\vec{n}.\mathbf{D} + \gamma\vec{n}.\mathbf{D}^2.$$

Comme dans le cas du fluide visqueux classique, il est possible d'obtenir une expression simple de $\vec{t}$ en utilisant le fait que $\vec{\varphi} = 0$ sur S; on déduit ainsi de la relation (3) la suivante où l'on a posé $\omega = |\vec{\omega}|$:

$$(4)\qquad \vec{t} = [-p + \alpha + \beta\theta + \gamma(\theta^2 + \omega^2)]\,\vec{n} + (\beta + \gamma\theta)\,(\vec{\omega}\wedge\vec{n}).$$

On voit donc qu'*en tout point d'une paroi fixe en contact avec un fluide de Stokes, la contrainte normale* $\vec{t}_n$ *a pour grandeur* $p - \alpha - \beta\theta - \gamma(\theta^2 + \omega^2)$, *et la contrainte tangentielle* $\vec{t}_s$ *est égale au produit par* $\beta + \gamma\theta$ *du vecteur tourbillon* $\vec{\omega}$ *tourné de* 90° *dans le plan tangent, dans le sens négatif par rapport à* $\vec{n}$.

Si le fluide est incompressible, la relation (4) se réduit à la suivante :

$$\vec{t} = (-p + \gamma\omega^2)\,\vec{n} + \beta(\vec{\omega}\wedge\vec{n}).$$

Cette relation fournit pour le mouvement quelconque d'un fluide de Stokes incompressible, et pour une paroi de forme quelconque, l'expression de l'effet Poynting [10] : en tout point de la paroi, la contrainte normale est la somme d'une composante ayant pour grandeur p et d'une composante supplémentaire provenant du coefficient γ; si $\gamma > 0$, cette contrainte supplémentaire est dirigée vers le côté où se trouve le fluide, et sa grandeur est $\gamma\omega^2$. On peut montrer que sur une paroi les invariants principaux δ_2

et δ_3 de **D** satisfont aux relations $\delta_2 = -\omega^2$ et $\delta_3 = 0$; d'autre part, comme le fluide est incompressible, on a $\delta_1 = \theta = 0$; par conséquent, si l'on fait abstraction des variables thermodynamiques d'état, sur une paroi, le coefficient γ est fonction de ω^2 seulement, et la contrainte normale supplémentaire a pour grandeur $\gamma(\omega^2)\,\omega^2$.

c. Fluide du deuxième ordre au sens de Coleman et Noll ([12]). — Nous supposons que le fluide est incompressible. Son équation constitutive est de la forme

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \beta\mathbf{D} + \gamma\mathbf{D}^2 + \delta\mathbf{A}_2,$$

où β, γ et δ sont des constantes, et où $\mathbf{A}_2$ désigne le deuxième tenseur de Rivlin-Ericksen ([14]), tenseur défini par la relation

$$\mathbf{A}_2 = 2(\nabla\vec{\gamma})_{\mathrm{P}} + 2(\nabla\vec{v}).(\nabla\vec{v})_c,$$

$\vec{\gamma}$ désignant le champ des accélérations, $(\nabla\vec{\gamma})_{\mathrm{P}}$ la partie symétrique du tenseur $\nabla\vec{\gamma}$, et $(\nabla\vec{v})_c$ le tenseur transposé de $\nabla\vec{v}$. La contrainte $\vec{t}$ qui s'exerce sur S au point M est donnée par la relation

$$(5)\qquad \vec{t} = \vec{n}.\mathbf{T} = -p\vec{n} + \beta\vec{n}.\mathbf{D} + \gamma\vec{n}.\mathbf{D}^2 + \delta\vec{n}.\mathbf{A}_2.$$

Comme dans les deux cas précédents, en utilisant le fait que $\vec{v} = 0$ sur S, on déduit de la relation (5) la suivante :

$$(6)\qquad \vec{t} = [-p + (\gamma + 8\delta)\,\omega^2]\,\vec{n} + (\beta\vec{\omega} + 2\delta\vec{\omega}'_t)\wedge\vec{n}.$$

En tout point de S le vecteur $\vec{\omega}'_t$ est tangent à cette surface. La relation (6) permet en conséquence d'énoncer la proposition suivante : *En tout point d'une paroi fixe en contact avec un fluide du deuxième ordre, la contrainte normale $\vec{t}_n$ a pour grandeur $p - (\gamma + 8\delta)\,\omega^2$, et la contrainte tangentielle $\vec{t}_s$ est égale au vecteur $\beta\vec{\omega} + 2\delta\vec{\omega}'_t$ tourné de 90° dans le plan tangent, dans le sens négatif par rapport à $\vec{n}$.*

2. Paroi mobile. — Soit $\vec{v}_r$ le champ des vitesses du fluide dans son mouvement relatif par rapport à un système de référence lié à la paroi S. Posons

$$\theta_r = \operatorname{div}\vec{v}_r \quad (\theta_r = 0), \qquad \vec{\omega}_r = \frac{1}{2}\operatorname{rot}\vec{v}_r, \qquad \omega_r = |\vec{\omega}_r|.$$

a. Fluide visqueux classique. — On peut montrer que la contrainte $\vec{t}$ sur un élément d'aire quelconque est donnée par la relation qu'on déduit de (1) en y remplaçant θ par θ_r, $\vec{v}$ par $\vec{v}_r$ et $\vec{\omega}$ par $\vec{\omega}_r$. Compte tenu de la relation (2), on en conclut sans aucun calcul que la contrainte $\vec{t}$ sur la paroi mobile S a pour expression

$$(7)\qquad \vec{t} = [-p + (\lambda + 2\mu)\,\theta_r]\,\vec{n} + 2\mu(\vec{\omega}_r\wedge\vec{n}).$$

b. Fluide de Stokes. — On trouve de même que la contrainte sur S est donnée par la relation

$$\vec{t} = [-p + \alpha + \beta\theta_r + \gamma(\theta_r^2 + \omega_r^2)]\vec{n} + (\beta + \gamma\theta_r)(\vec{\omega}_r \wedge \vec{n}). \tag{8}$$

c. Fluide du deuxième ordre au sens de Coleman et Noll. — Par la même voie on obtient pour la contrainte sur S, l'expression

$$\vec{t} = [-p + (\gamma + 8\delta)\,\omega_r^2]\vec{n} + \left[\beta\vec{\omega}_r + 2\delta(\vec{\omega}_r)'_t\right] \wedge \vec{n}, \tag{9}$$

où $(\vec{\omega}_r)'_t$ désigne la dérivée par rapport au temps de $\vec{\omega}_r(\xi, \eta, \zeta, t)$, dérivée prise dans le système de référence $O_1\xi\eta\zeta$ lié à S.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) J'ai exposé une partie des résultats contenus dans cette Note au Séminaire de Mécanique théorique de la Faculté des Sciences de Paris, le 16 décembre 1963.

(2) Le premier terme qui figure au second membre de (2), c'est-à-dire l'expression de la contrainte normale, a été donné par M. Giqueaux (3), p. 80. J'ai obtenu en 1951 (4) la relation (2). C. Jacob a donné (5) de cette relation une démonstration différente de la mienne et l'a étendue au cas d'une paroi mobile. *Cf.* aussi J. Serrin (6), p. 241. En utilisant les notions de divergence superficielle et de rotationnel superficiel, on peut présenter une démonstration de la relation (2) très courte et différente de toutes celles exposées dans les travaux mentionnés ci-dessus; je compte publier cette démonstration par ailleurs.

(3) M. Giqueaux, *Mécanique des fluides théorique*, 1re éd., Paris et Liège, 1944.

(4) R. Berker, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 148.

(5) C. Jacob, *Rev. Univ. « C. I. Parhon », Politehn. Bucureşti*, Ser. Şti. Nat., 3, nos 4-5, 1954, p. 133-138.

(6) J. Serrin, *Mathematical Principles of Classical Fluid Mechanics* (*Handbuch der Physik*, Bd. VIII/1, p. 125-263, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959).

(7) *Cf.* R. Berker (8), p. 292-294 et p. 312, note 3.

(8) R. Berker, *Intégration des équations du mouvement d'un fluide visqueux incompressible* (*Handbuch der Physik*, Bd. VIII/2, p. 1-384, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963).

(9) *Cf.* J. Serrin (6), p. 231 et 234.

(10) *Cf.* J. Serrin (6), p. 242; A. C. Eringen (11), p. 225-229 et 242.

(11) A. C. Eringen, *Nonlinear Theory of Continuous Media*, New York, 1962.

(12) *Cf.* B. D. Coleman et W. Noll (13), p. 368.

(13) B. D. Coleman et W. Noll, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 6, 1960, p. 355-370.

(14) *Cf.* R. S. Rivlin et J. L. Ericksen (15); A. C. Eringen (11), p. 72.

(15) R. S. Rivlin et J. L. Ericksen, *J. Rational Mech. Anal.*, 4, 1955, p. 323-425.

(*Institut de Mécanique des Fluides, 5, boulevard Paul-Painlevé, Lille*).

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Bruit balistique et focalisation.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Les notations sont celles d'une Note précédente ([2]). On se propose d'étudier le comportement du bruit balistique au voisinage des instants $T^*(\mathcal{R})$ qui annulent la fonction $\mathcal{C}$. Cela arrive par annulation de Σ, c'est-à-dire par annulation de l'aire de la section, par l'onde de Mach, d'un tube de rayons sonores. D'après l'équation (10) de ([2]), cela se produit le long de la caustique enveloppe des conoïdes de rayons caractéristiques dont chacun est associé à une position de l'avion, ponctualisé, sur sa trajectoire (cf. *fig.* 1). Lorsque T approche de T^*, on a

$$\lim_{T\to T^*}\left(1-\frac{T}{T^*}\right)^{-\frac{1}{2}}\mathcal{C}(T;\mathcal{R})=\mathcal{C}^*(\mathcal{R});\qquad(1)$$

d'ailleurs, en atmosphère homogène, on a rigoureusement $\mathcal{C}=[1-(T/T^*)]^{1/2}$, avec $T^*=c_0(\mathcal{M}_a^2-1)/\gamma_{\mathcal{R}}$ si $\gamma_{\mathcal{R}}$ désigne la projection du vecteur accélération sur le rayon sonore, ainsi que l'a montré Rao ([3]). Lorsque T tend vers T^*, l'intensité du bruit balistique, selon la théorie classique, augmente donc en raison inverse de la racine carrée de la distance à la caustique, évaluée le long du rayon sonore. La théorie présentée ici est destinée à lever cette singularité.

2. Suivant un procédé utilisé par Buchal et Keller ([1]), dans un problème relatif à l'équation de Helmoltz, nous utilisons la description paramétrique suivante des instants points :

$$\begin{cases} t=t^*(x_2,x_3)-\dfrac{\sigma}{c_0^*},\\ \mathbf{x}=\mathbf{x}^*(x_2,x_3)+(x_1-\sigma)\,\mathbf{n}^*(x_2,x_3),\end{cases}\qquad(2)$$

l'astérisque en position supérieure caractérisant la caustique; on suppose que l'atmosphère est homogène et sans vent dans le voisinage de cette dernière, sur laquelle on a fait choix des coordonnées curvilignes orthogonales x_2, x_3 de manière que les courbes $x_3=$ Cte soient tangentes aux rayons sonores, qui sont donc définis paramétriquement à l'aide de ces coordonnées. Les vecteurs $\mathbf{n}^*$, $\mathbf{N}^*$, $\mathbf{e}_3^*=\mathbf{n}^*\wedge\mathbf{N}^*$ sont unitaires, le premier étant porté par le rayon sonore, le second par la normale à la caustique, de manière à pointer vers la région balayée par les rayons. Soit $L=c_0^*T^*$ l'échelle de longueur du phénomène global et soit ε l'infiniment petit principal, choisi de manière que εL soit de l'ordre de grandeur de la largeur du « N » balistique; introduisons la non-dimensionnalisation suivante :

$$\begin{cases} x_2=L\,\overline{x}_2,\quad x_3=L\,\overline{x}_3,\quad \sigma=L\,\overline{\sigma},\quad x_1=\varepsilon L\,\overline{x}_1,\\ p=p_0^*+\rho_0^*c_0^{*2}\varepsilon\,\overline{p},\quad \rho=\rho_0^*+\rho_0^*\varepsilon\,\overline{\rho},\\ \mathbf{V}=\varepsilon c_0^*(\overline{u}\,\mathbf{n}^*+\overline{v}\,\mathbf{e}_3^*+\overline{w}\,\mathbf{N}^*),\end{cases}\qquad(3)$$

substituons dans les équations du mouvement en admettant que les fonctions $\overline{p}$, ... tendent vers des limites finies $\overline{p}_0$, ... lorsque ε tend vers zéro. Ce travail conduit à choisir

$$(4) \qquad \varepsilon = (\gamma + 1)^{-\frac{1}{2}} 2^{-\frac{1}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} \mathfrak{M}_a^{\frac{3}{4}} (\mathfrak{M}_a^2 - 1)^{-\frac{1}{4}} (\mathrm{K_F} \mathcal{V}_e)^{\frac{1}{2}} (l_a c_{0_a} \mathrm{T}^*)^{-\frac{3}{4}} \left(\int_0^{\mathrm{T}^*} \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^{\frac{1}{2}} \mathcal{A}} \right)^{-\frac{1}{2}},$$

moyennant quoi on a d'abord

$$(5) \qquad p_0 = \bar{\rho}_0 = \overline{u}_0,$$

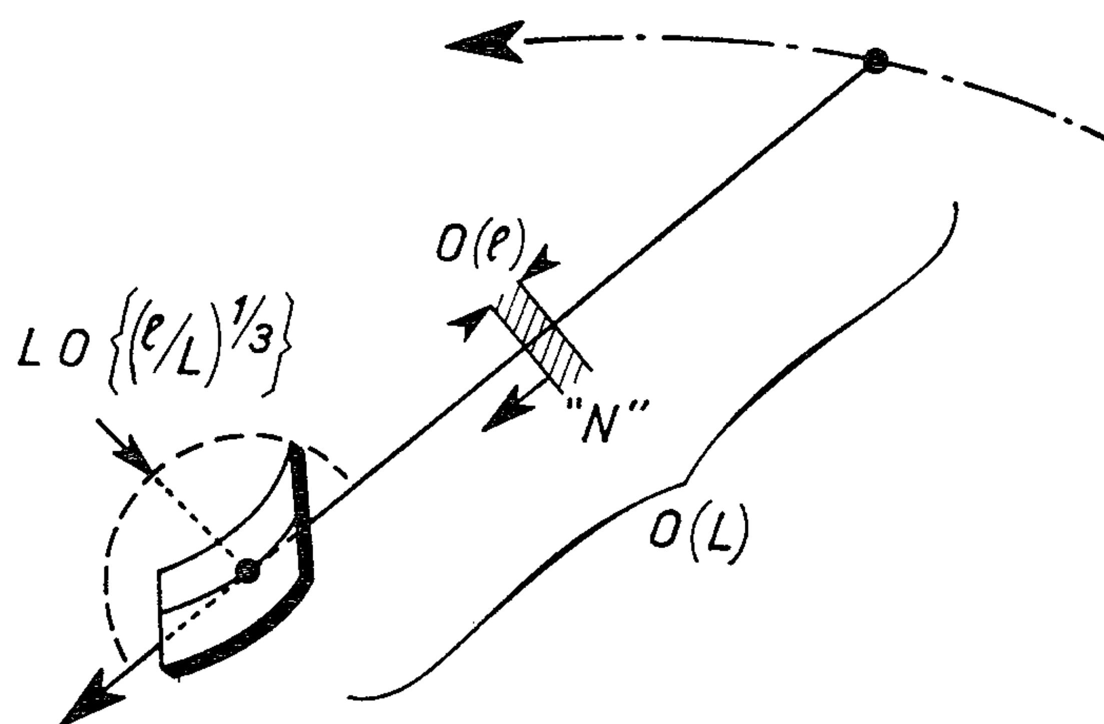


Fig. 1.

puis, pour le comportement au voisinage de

$$(6) \qquad \begin{cases} \overline{u}_0 \sim \dfrac{\overline{x}_1}{\sqrt{\overline{\sigma}}} \{ 1(\overline{x}_1 + \overline{\Lambda}) - 1(\overline{x} - \overline{\Lambda}) \}, \\ \overline{v}_0 \sim \mathrm{O}\left(\dfrac{\overline{u}_0}{\overline{\sigma}}\right), \qquad \overline{w}_0 = \mathrm{O}\left(\dfrac{\overline{u}_0}{\overline{\sigma}^2}\right), \end{cases}$$

avec

$$(7) \qquad \overline{\Lambda} = \frac{(\gamma + 1)\mathcal{A}^*}{\mathrm{T}^{*\frac{1}{2}}} \int_0^{\mathrm{T}^*} \frac{d\mathrm{T}}{2\mathrm{T}^{\frac{1}{2}} \mathcal{A}}.$$

3. Dans le voisinage immédiat de la caustique, après essais, on est conduit à poser

$$(8) \qquad \begin{cases} \overline{x}_1 = \hat{x}_1, & \bar{\sigma} = \varepsilon^{\frac{1}{3}} \hat{\sigma}, \\ \overline{u} = \varepsilon^{-\frac{1}{6}} \hat{u}, & \bar{p} = \varepsilon^{-\frac{1}{6}} \hat{p}, \qquad \bar{\rho} = \varepsilon^{-\frac{1}{6}} \hat{\rho}, \\ \overline{v} = \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \hat{v}, & \overline{w} = \varepsilon^{-\frac{5}{6}} \hat{w}, \end{cases}$$

moyennant quoi, on obtient un schéma cohérent en supposant que $\hat{u}$, ... tendent vers des limites $\hat{u}_0$, ... lorsque ε tend vers zéro, lesquelles sont régies par le système découplé suivant

$$(9) \qquad \hat{p}_0 = \hat{\rho}_0 = \hat{u}_0;$$

$$(10) \qquad \left\{ \begin{aligned} & 2\frac{\partial \hat{u}_0}{\partial \hat{\sigma}} + \frac{\hat{u}_0}{\hat{\sigma}} + \frac{\hat{R}}{\hat{\sigma}} \frac{\partial \hat{w}_0}{\partial \hat{\sigma}} = 0, \\ & \frac{\partial \hat{w}_0}{\partial \hat{x}_1} - \frac{\hat{R}}{\hat{\sigma}} \cdot \frac{\partial \hat{u}_0}{\partial \hat{\sigma}} = 0; \end{aligned} \right.$$

$$(11) \qquad \frac{\partial \hat{v}_0}{\partial \hat{x}_1} - \frac{\hat{R}}{\hat{T}_g} \frac{\partial \hat{u}_0}{\partial \hat{\sigma}} = 0.$$

Dans ce système, $L\hat{R} = R$ désigne le rayon de courbure de la section normale de la caustique par un plan passant par le rayon sonore, le signe étant précisé par le choix du vecteur $\mathbf{N}^*$, alors que $L\hat{T}_g = T_g$ désigne la torsion géodésique de la courbe $x_3 =$ Cte sur la caustique.

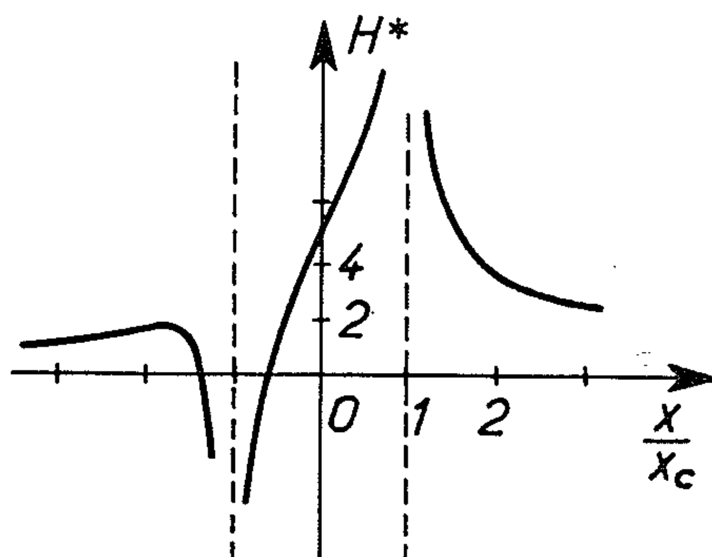


Fig. 2. — Forme schématique du signal de pression sur la caustique.

4. Un système identique à (10) régit la représentation asymptotique, obtenue autrement et en acoustique dans la référence ([4]); cela permet de trouver sans calcul la solution de (10) et (11), qui se comporte comme indiqué en (6), lorsque $\hat{\sigma} \to \infty$. Soit $G(z)$ la fonction définie par

$$(12) \qquad G(z) = \sum_{y_i \text{ réel}} |y_i(z)|^{-1}, \qquad 27(y_i^3 - y_i^2) = 16(z^2 - z),$$

et soit $H(z, z_0)$ définie par

$$(13) \qquad H(z, z_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-z_0}^{z_0} \frac{2z_1 + z_0}{(z_1 + z_0)^{\frac{1}{2}}} G(z - z_1)\, dz_1 + \frac{1}{\pi} \int_{z_0}^{\infty} \left\{ \frac{2z_1 + z_0}{(z_1 + z_0)^{\frac{1}{2}}} - \frac{2z_1 - z_0}{(z_1 - z_0)^{\frac{1}{2}}} \right\} G(z - z_1)\, dz_1,$$

on a

$$(14) \qquad \hat{u}_0(\hat{\sigma}, \hat{x}_1) = \frac{2^2}{3^{5/2}} \frac{\hat{\sigma}^{5/2}}{\overline{R}^2} H\left(\frac{3}{2} \frac{\hat{x}\hat{R}^2}{\hat{\sigma}^3}, \frac{3}{2} \frac{\overline{\Lambda}\hat{R}^2}{\hat{\sigma}^3}\right);$$

cette solution, qui peut aussi être obtenue directement à partir de (10) et (6) par transformation de Fourier, définit, avec (3), (4), (5) et (11), le comportement asymptotique des perturbations dans le voisinage de la caustique, et du côté de cette dernière qui est balayée par les rayons sonores. L'autre côté est, à l'approximation considérée, une zone de silence.

5. Sur la caustique elle-même $\hat{\sigma}$ est nul et l'on doit utiliser une représentation approchée de $H(z, z_0)$ valable pour z et $z_0 \to \infty$. Soit

$$(15)\qquad H^\star(z) = \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{1} \frac{2z_1+1}{(z_1+1)^{\frac{1}{2}}} \frac{dz_1}{(z-z_1)^{\frac{2}{3}}} + \frac{1}{\pi}\int_{1}^{\infty} \left\{ \frac{2z_1+1}{(z_1+1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{2z_1-1}{(z_1-1)^{\frac{1}{2}}} \right\} \frac{dz_1}{(z-z_1)^{\frac{2}{3}}},$$

on trouve, sur la caustique

$$(16)\qquad \frac{\Delta p^\star}{\rho_0^\star c_0^{\star 2}} \cong 2^{-\frac{1}{6}} 3^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{c_0^\star T^\star}{R}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\times \left(\frac{(\gamma+1)\mathfrak{A}^\star \varepsilon}{2T^{\star\frac{1}{2}}} \int_0^{T^\star} \frac{dT}{T^{\frac{1}{2}}\mathfrak{A}} \right)^{\frac{5}{6}} H^\star \left(\frac{x_1}{\dfrac{\varepsilon c_0^\star T^\star (\gamma+1)\mathfrak{A}^\star}{2T^{\star\frac{1}{2}}} \displaystyle\int_0^{T^\star} \frac{dT}{T^{\frac{1}{2}}\mathfrak{A}}} \right).$$

La forme schématique de la fonction $H^\star(x/x_c)$ est indiquée sur la figure 2. Nous ne savons pas, pour l'instant, traiter la singularité en $x = \pm x_c$.

6. L'étude présentée n'est valable que si les rayons sonores sont rectilignes dans le voisinage de la caustique. Dans le cas général il semble raisonnable de remplacer R^{-1} par la courbure relative du rayon sonore par rapport à la caustique.

(*) Séance du 4 mai 1964.

([1]) Buchal et Keller, *Com. Pure Appl. Math.*, 13, n° 1, 1960, p. 85.
([2]) Guiraud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4425.
([3]) Rao, *Aero Quart.*, 7, n° 1, 1956, p. 21 et n° 2, 1956, p. 35.
([4]) Guiraud, *La Recherche Aérospatiale*, n° 98, 1964, p. 3.

(*O.N.E.R.A., Chatillon-sous-Bagneux, Seine.*)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique asymptotique d'un gaz parfait non visqueux, non conducteur de la chaleur sur un obstacle en loi de puissance.* Note (*) de M. **René Zolver**, transmise par M. Maurice Roy.

1. L'obstacle dont nous nous donnons, sous la forme (1) ci-dessous, l'équation cartésienne pour le cas plan ($\nu = 0$) ou l'équation cartésienne de la méridienne pour le cas de révolution ($\nu = 1$)

$$\frac{r_P}{a} = \left(\frac{x}{a}\right)^n \tag{1}$$

est placé dans un écoulement uniforme de nombre de Mach infiniment grand. Dans ces conditions, nous nous proposons de déterminer l'équation cartésienne de l'onde de choc, asymptotiquement en fonction de l'abscisse réduite x/a.

2. La méthode de Guiraud, Vallée, Zolver [(1), (2)] est employée. Rappelons que nous substituons aux coordonnées cartésiennes x et r, l'ordonnée ay du point sur le choc ayant même abscisse que le point considéré et l'ordonnée az du point d'impact de la ligne de courant sur le choc. Nous choisissons comme fonction inconnue auxiliaire la fonction $h(y) = [\sin\beta(y)]^{2/\gamma}$, où $\beta(y)$ désigne l'angle d'inclinaison de la tangente au choc en un de ses points, et nous recherchons, pour les grandes valeurs de y, un développement asymptotique *a priori*

$$h(y) = h_0 y^{-\alpha_0}(1 + h_1 y^{-\alpha_1} + \ldots). \tag{2}$$

La pression, la masse volumique, les composantes longitudinale et transversale de la vitesse ainsi que l'ordonnée sont rendues sans dimension si nous écrivons respectivement

$$p = p_c(y)\,\overline{p}(y, z), \qquad \rho = \rho_c(y)\,\overline{\rho}(y, z),$$
$$u = u_c(y)\,\overline{u}(y, z), \qquad v = v_c(y)\,\overline{v}(y, z), \qquad r = ay\,\overline{r}(y, z),$$

de telle sorte que $\overline{p} = \overline{\rho} = \overline{u} = \overline{v} = \overline{r} = 1$ en $z = y$, sur le choc. Nous construisons alors pour les fonctions surlignées des développements asymptotiques distaux ($y \to \infty$, $z/y = t$ fixé) et proximaux ($y \to \infty$, z fixé) dont la forme générale est respectivement

$$\begin{cases} f(y, ty) = f^*(y, t) = f_0^*(t) + h_1 y^{-\alpha_1} f_1^*(t) + \ldots & (^3), \\ \tilde{f}(y, z) = y^{\lambda_f}\tilde{f}(y, z) = y^{\lambda_f}[\tilde{f}_0(z) + y^{-\beta_1}\tilde{f}_1(z) + \ldots] \end{cases} \tag{3}$$

si nous représentons par $\overline{f}$ l'une des grandeurs caractéristiques non dimensionnées de l'écoulement. La résolution des différents systèmes différentiels obtenus par substitution des développements précédents dans les équations du mouvement avec les conditions aux limites sur le choc, sur

l'obstacle, et les conditions de raccord, selon la technique de Kaplun et Lagerstrom ([4]), permet de déterminer les coefficients h_0 et h_1 ainsi que les exposants λ_f, β_1, α_0 et α_1.

3. Une méthode plus rapide consiste à satisfaire à l'équation fonctionnelle

$$(4)\quad \begin{cases} C_x = \int_0^y \overline{P}(y')\,dy' = 2^{\nu+1} h^\gamma(y) \int_0^1 \overline{I}(y, z)\, z^\nu\, dz, \\ F_x = 2^{-\nu}\pi^\nu \rho_\infty U_\infty^2 a^{\nu+1} C_x, \\ \overline{P}(y) = \dfrac{2^{\nu+2} n}{\gamma+1}(1-h^\gamma)^{\frac{1}{2}} h^{\frac{\gamma}{2}} \overline{p}(y, 0)\,[y\,\overline{r}(y, 0)]^{\frac{(\nu+1)n-1}{n}}, \\ \overline{I}(y, z) = \dfrac{2}{(\gamma+1)^2}\, \dfrac{1}{1+\left(\dfrac{1-2h^\gamma}{\gamma+1}\right)\overline{u}} \left[(\gamma+1) - \dfrac{\gamma-1}{\left(\dfrac{1-2h^\gamma}{\gamma+1}\right)\overline{u}}\, \dfrac{\overline{p}}{\overline{\rho}} + 2(1-h^\gamma)\,\overline{v}^2\right] \end{cases}$$

qui traduit, en tenant compte de la forme *a priori* de l'onde de choc et de la forme du corps, le bilan énergétique. De manière plus précise, si nous notons

$$m = (\nu+1)\left(\frac{\alpha_0\gamma}{2}+1\right) - \alpha_0\gamma, \qquad C_{x_N} = \int_0^\infty \overline{P}(y)\,dy \quad ([5]), \qquad \ldots,$$

la relation suivante :

$$(5)\quad \begin{cases} \left.\begin{array}{l} \text{Si } m < 0 : \quad C_{x_N} + y^m (C_{x_0} + h_1 y^{-\alpha_1} C_{x_1} + \ldots) \\ \left.\begin{array}{l}\text{Si } m > 0 \\ \text{Si } m < \alpha_1\end{array}\right\} y^m (C_{x_0} + y^{-m} C_{x_N} + h_1 y^{-\alpha_1} C_{x_1} + \ldots) \\ \left.\begin{array}{l}\text{Si } m > 0 \\ \text{Si } m > \alpha_1\end{array}\right\} y^m (C_{x_0} + h_1 y^{-\alpha_1} C_{x_1} + y^{-m} C_{x_N} + \ldots) \end{array}\right\} \\ \qquad \cong 2^{\nu+1} h_0^\gamma \left\{ \left[\int_{\frac{z}{y}}^1 I_0^\star(t)\, t^\nu\, dt + h_1 y^{-\alpha_1} \int_{\frac{z}{y}}^1 (I_1^\star(t) + \gamma I_0^\star(t))\, t^\nu\, dt + \ldots \right] \right. \\ \qquad\qquad \left. + y^{-\alpha_0(\gamma-1)} \left[\int_0^z \tilde{I}_0(z)\, z^\nu\, dz + y^{-\beta_1} \int_0^z \tilde{I}_1(z)\, z^\nu\, dz + \ldots \right] \right\} \end{cases}$$

doit être asymptotiquement vérifiée par application répétée du triple passage à la limite Lim $(y \to \infty,\ z/y \to 0,\ z \to \infty)$.

4. Sachant que l'équation asymptotique de l'onde de choc s'écrit, d'après (2),

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{r_c}{a} = \left(C_0 \dfrac{x}{a}\right)^{m_0} \left[1 + C_1 \left(C_0 \dfrac{x}{a}\right)^{-m_1} + \ldots\right], \\ C_0 = \left(\dfrac{\alpha_0\gamma}{2}+1\right) h_0^{\frac{\gamma}{2}}, \quad C_1 = \dfrac{\gamma}{2}\, \dfrac{h_1}{\dfrac{\alpha_0\gamma}{2}+1-\alpha_1}, \quad m_0 = \dfrac{1}{\dfrac{\alpha_0\gamma}{2}+1}, \quad m_1 = \dfrac{\alpha_1}{\dfrac{\alpha_0\gamma}{2}+1}, \end{cases}$$

nous avons rassemblé les résultats dans le tableau (I).

L'approximation d'ordre zéro conduit, si $0 < n < 2/(\nu+3)$, à la même solution que celle qui est obtenue à partir de la théorie de l'explosion et, si $2/(\nu+3) < n < 1$, elle conduit aux solutions homogènes ([6]). Notons

TABLEAU I.

n.	0.	$\frac{2(2-\gamma)}{(\nu+3)\gamma}$.	$\frac{2}{\nu+3}$.	$\frac{4}{4+\gamma(\nu+1)}$.
α_0........	$\frac{\nu+1}{\gamma}$	$\frac{\nu+1}{\gamma}$	$\frac{2}{\gamma}\frac{1-n}{n}$	$\frac{2}{\gamma}\frac{1-n}{n}$
β_1........	$(\nu+1)\frac{\gamma-1}{\gamma}$	$(\nu+1)\left\lvert\frac{1}{\gamma}-\frac{\nu+3}{2}n\right\rvert$	$\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}\frac{1-n}{n}$	$\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}\frac{1-n}{n}$
α_1........	$2(\nu+1)\frac{\gamma-1}{\gamma}$	$(\nu+1)\left(1-\frac{\nu+3}{2}n\right)$	$\nu+1-\frac{2(2-\gamma)}{\gamma}\frac{1-n}{n}$	$2\frac{1-n}{n}$
m_0.......	$\frac{2}{\nu+3}$	$\frac{2}{\nu+3}$	n	n
m_1.......	$4\frac{\nu+1}{\nu+3}\frac{\gamma-1}{\gamma}$	$(\nu+1)\left(\frac{2}{\nu+3}-n\right)$	$2(1-n)-\frac{4-[4+\gamma(\nu+1)]}{\gamma}$	$2(1-n)$
h_0........	Form. (A)	Form. (A)	Form. (B)	Form. (B)
h_1........	Form. (C)	Form. (D)	Form. (E)	Form. (F)
Correction due à...	Couche à haut niveau d'entropie	Obstacle	Couche à haut niveau d'entropie	Théorie hypersonique des petites perturbations

(A) $$C_{x_N} = 2^{\nu+1} h_0^{\gamma} \int_0^1 \tilde{I}_0^{*}(t)\, t^{\nu}\, dt,$$

(B) $$r_0^{*}(0) = A_0(\nu, \gamma, n) = \left(\frac{n}{h_0^{\frac{\gamma}{2}}}\right)^{n},$$

(C) $$h_1 J_1^{*} = \frac{2\gamma}{(\gamma+1)^2} h_0^{\gamma-2} (p_0^{*}(0))^{\frac{\gamma-2}{\gamma}} \int_0^{\infty} h^2(z)\, z^{\nu}\, dz,$$

(D) $$h_1 J_1^{*} = \frac{\gamma+1}{(\nu+1)(\gamma-1)} \left(\frac{\nu+3}{2} h_0^{\frac{\gamma}{2}}\right)^{-(\nu+1)n},$$

(E) $$h_1\left[J_1^{*} + \frac{\gamma^2 K}{(1-n)(4-\gamma)-\nu\gamma n}\right] = \frac{2\gamma}{(\gamma+1)^2} h_0^{\gamma-2} (p_0^{*}(0))^{\frac{\gamma-2}{\gamma}} \int_0^{\infty} h^2(z)\, z^{\nu}\, dz,$$

(F) $$h_1\left[J_1^{*} + \frac{\gamma K}{2n-1}\right] = -h_0^{\gamma}\left[J_{10}^{*} + \frac{K}{2n-1}\right],$$

$$J_1^{*} = \int_0^1 \frac{\rho_1^{*}}{\rho_0^{*2}}\, t^{\nu}\, dt, \qquad J_{10}^{*} = \int_0^1 \left(n_{10}^{*} - \frac{2}{\gamma+1} + \frac{\rho_{10}^{*}}{\rho_0^{*}}\right)\frac{t^{\nu}}{\rho_0^{*}}\, dt, \qquad K = \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} \frac{n^{(\nu+1)n+1}}{h_0^{\frac{\gamma}{2}(\nu+1)n}}.$$

encore que, dans tous les cas nous devons satisfaire à la relation globale sur la forme de l'onde de choc

$$\int_0^{\infty} \tilde{I}_0(z)\, z^{\nu}\, dz = 0$$

et que, pour $2/(\nu+3) < n < 1$, nous devons avoir $C_{x_N} = 0$, relations qui doivent être compatibles avec la valeur de h_0 précédemment définie. Enfin, si le cas $n = 0$ a été résolu par Guiraud, Vallée, Zolver [(1), (2)], les problèmes qui correspondent aux valeurs particulières $n = 2(2-\gamma)/(\nu+3)\gamma$, $2/(\nu+3)\gamma$, $2/(\nu+3)$, $4/[4+\gamma(\nu+1)]$, $2(\gamma+1)/[2(\gamma+1)+\gamma(\nu+1)]$, $4/(\nu+5)$ nécessitent une étude spéciale en raison du caractère singulier

lié, soit à la confluence de deux exposants dans les développements envisagés, soit à un comportement logarithmique lors du raccord ; il est probable que cela entraîne l'introduction de termes logarithmiques dans le développement (2).

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J.-P. GUIRAUD et D. VALLÉE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1214.

(2) J.-P. GUIRAUD, D. VALLÉE et R. ZOLVER, Article à paraître dans *Recent advances in fluid dynamics*, 1, Ed. M. Holt, Academic Press.

(3) Lorsque $\alpha_1 = \alpha_0 \gamma$, il faut substituer $h_0^{\gamma} h_{10}^{*}(t) + h_1 f_1^{*}(t)$ à $h_1 f_1^{*}(t)$.

(4) S. KAPLUN et P. A. LAGERSTROM, *J. Math. Mech.*, 6, nº 5, 1957, p. 585-606.

(5) Le symbole $\overline{\int_a^b}$ désigne la partie finie de l'intégrale $\int_a^b$.

(6) L. I. SEDOV, *Similarity and dimensional methods in mechanics*, Academic Press, 1959, p. 219-223.

AÉRODYNAMIQUE TRANSSONIQUE. — *Sur la détermination des conditions de part et d'autre d'une onde de choc, au moyen d'une sonde d'arrêt.* Note (*) de MM. **Arthur Dyment** et **Gérard Gontier**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Une sonde d'arrêt est utilisée pour déterminer les conditions de part et d'autre d'une onde de choc. Une vérification expérimentale est faite sur un exemple simple. Est ensuite explorée l'onde de choc formée dans un écoulement transsonique autour d'un profil mince. Sont obtenus un tracé approximatif de l'hodographe et le sens de la courbure de la ligne de choc à son raccordement à la ligne sonique.

1. Soit, dans un écoulement plan, une onde de choc rectiligne inclinée de l'angle β sur la vitesse en amont : soient M et M' les nombres de Mach et p_0 et p'_0 les pressions génératrices en amont et en aval de l'onde. On sait que, si l'on pose

$$\pi(m) = \left(\frac{\frac{\gamma+1}{2}m^2}{1+\frac{\gamma-1}{2}m^2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left(\frac{2\gamma}{\gamma+1}m^2+\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{pour } m \geqq 1,$$

$$\pi(m) = 1 \quad \text{pour } m < 1,$$

on a

$$\frac{p'_0}{p_0} = \pi(\mathrm{M}\sin\beta).$$

La pression p_ω fournie par une sonde d'arrêt est donnée par

$$\frac{p_\omega}{p_0} = \pi(\mathrm{M}) \qquad \text{ou} \qquad \frac{p_\omega}{p_0} = \pi(\mathrm{M}\sin\beta)\cdot\pi(\mathrm{M}')$$

selon que la sonde est en amont de l'onde ou en aval. Or on connaît l'expression de M' en fonction de M et de β. Nous avons construit (*fig.* 1) l'abaque de

$$\mathcal{T} = \frac{\left(\frac{p_\omega}{p_0}\right)_{\text{aval}} - 1}{\left(\frac{p_\omega}{p_0}\right)_{\text{amont}} - 1}$$

en fonction de β et de M. De là une méthode d'étude des ondes de choc : p_0 étant connue, on tire M de la mesure de p_ω en amont, puis on tire β de la mesure de p_ω en aval; d'où, par le calcul, M' et la déviation δ.

En fait, à une valeur de M et une valeur de $\mathcal{T}$, correspondent deux valeurs possibles de β : on sait laquelle prendre si l'aval est subsonique, ce que peut montrer une visualisation; sinon on lèvera l'ambiguïté par continuité, à partir d'un point connu.

La sonde d'arrêt a sur une sonde statique (qui pourrait aussi servir à la même étude) l'avantage d'être beaucoup moins sensible à l'inclinaison

du courant : en particulier, comme l'a montré G. Gontier, l'erreur qu'on commet sur p_ω est négligeable tant que l'inclinaison ne dépasse pas 20°, pourvu que le nez de la sonde ait une forme intérieure tronconique, avec un angle d'ouverture de l'ordre de 30° et un rapport du diamètre intérieur au diamètre extérieur D voisin de 1/3.

De plus, le long d'une sonde statique, la couche limite transmet les surpressions vers l'amont. La sonde d'arrêt évite cet inconvénient au

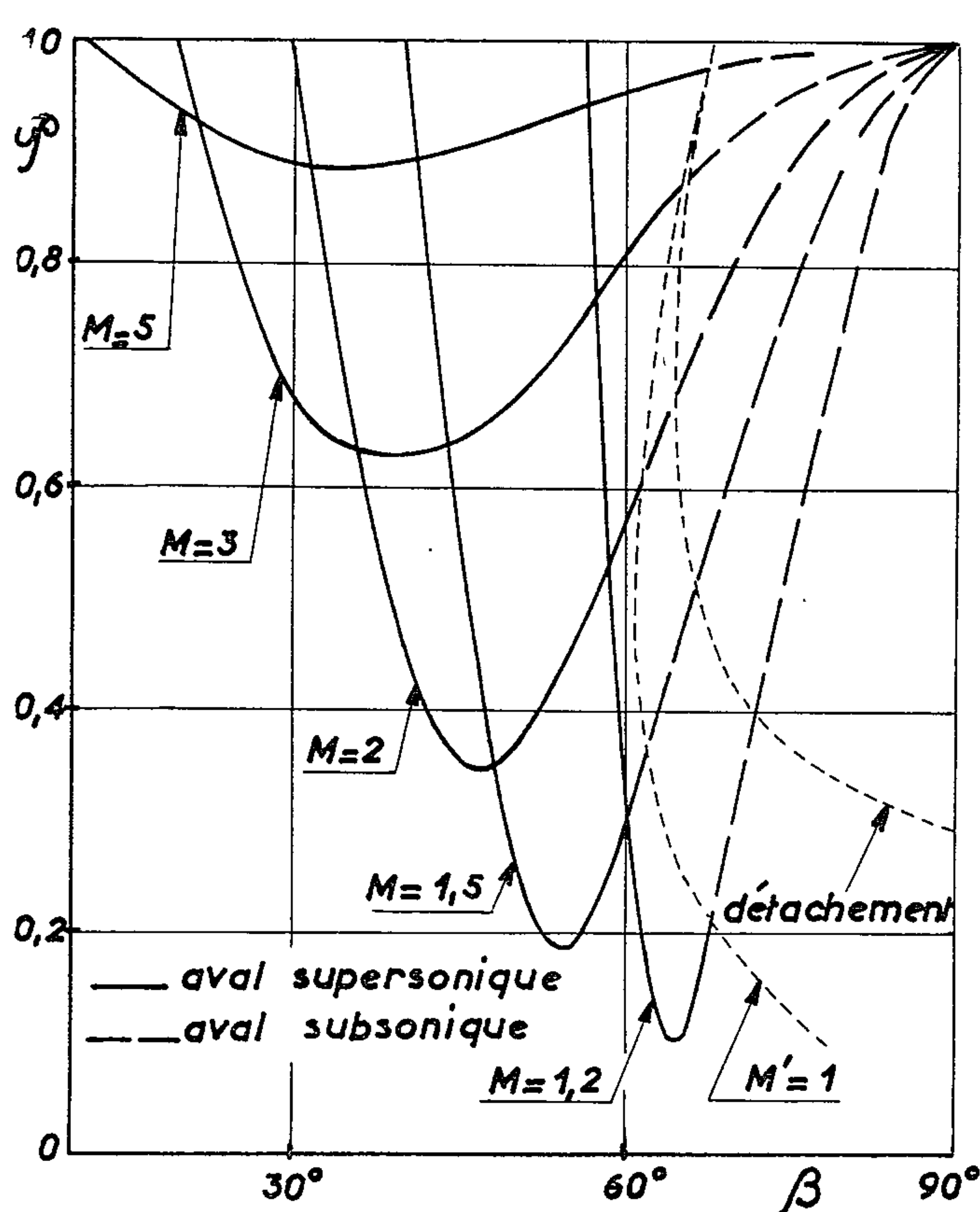


Fig 1

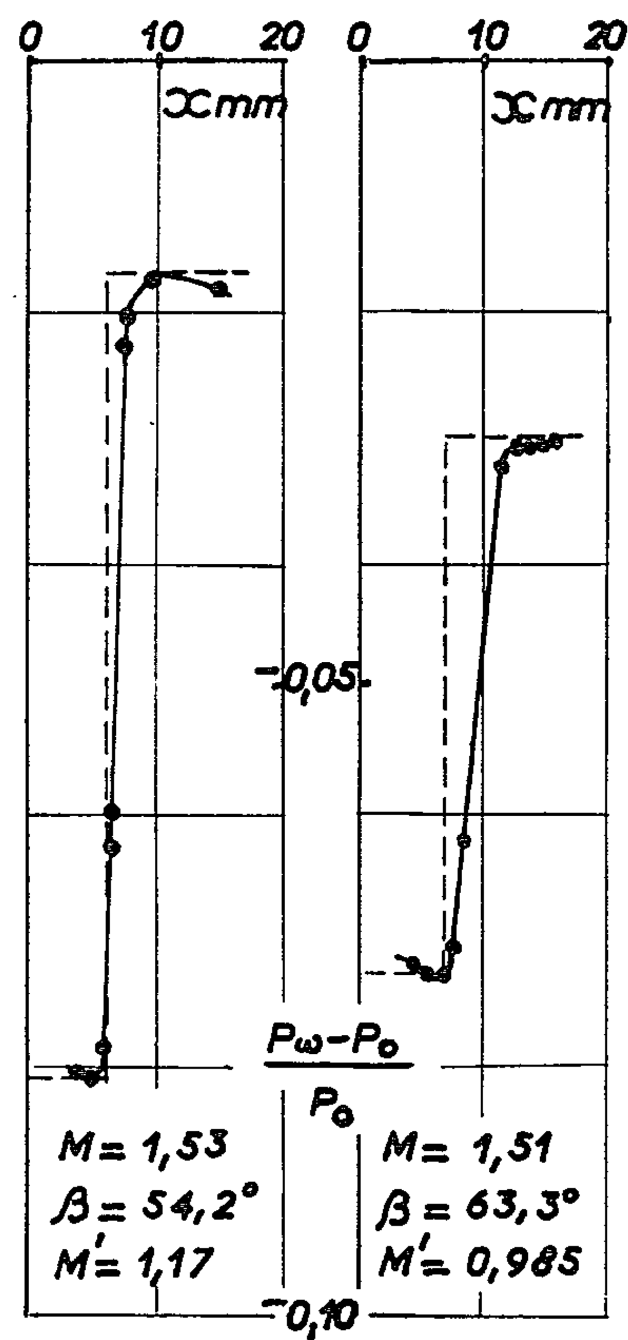


Fig 2

prix d'un autre, moindre, dû à la distance L où l'onde propre de la sonde se trouve détachée : le nombre de Mach se trouve ainsi mesuré en un point mal connu en amont du nez.

D'après les expériences, en particulier celles de Moeckel [(1)], et les nôtres, une valeur approchée du rapport D/L est $2 \operatorname{tg} \theta_m$, où θ_m est la déviation maximale correspondant à M. En écoulement de révolution, θ_m, proportionnel à $\sqrt{M^2 - 1}$ quand M est voisin de 1, devient supérieur à 1/2 dès que M est supérieur à 1,1. Nous avons admis dans ce dernier cas que l'incertitude due à la distance L était négligeable : dans nos essais, le diamètre extérieur D de la sonde était 1 mm.

Pour asseoir la validité de la méthode, nous avons fait une série d'expériences à M voisin de 1,5 sur un dièdre. La figure 2 montre l'accord entre les valeurs de p_ω, soit mesurées, soit calculées à partir de M donné par la sonde d'arrêt et de β donné par la strioscopie : aux écarts obtenus correspondent des écarts sur sin β inférieurs à 0,01.

2. L'étude expérimentale suivante a porté sur un écoulement transsonique autour d'un profil semi-lenticulaire (corde, 60 mm; demi-épaisseur, 4 mm) : le nombre de Mach au loin M_∞ est compris entre le nombre de Mach critique du profil et 1.

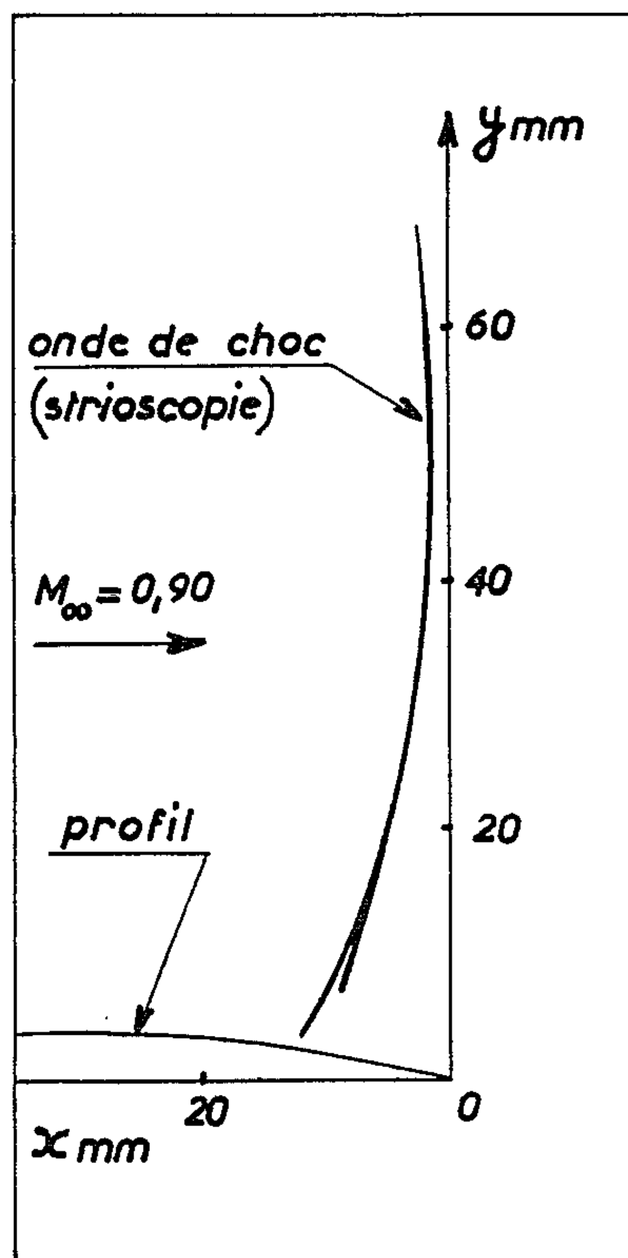


Fig 3

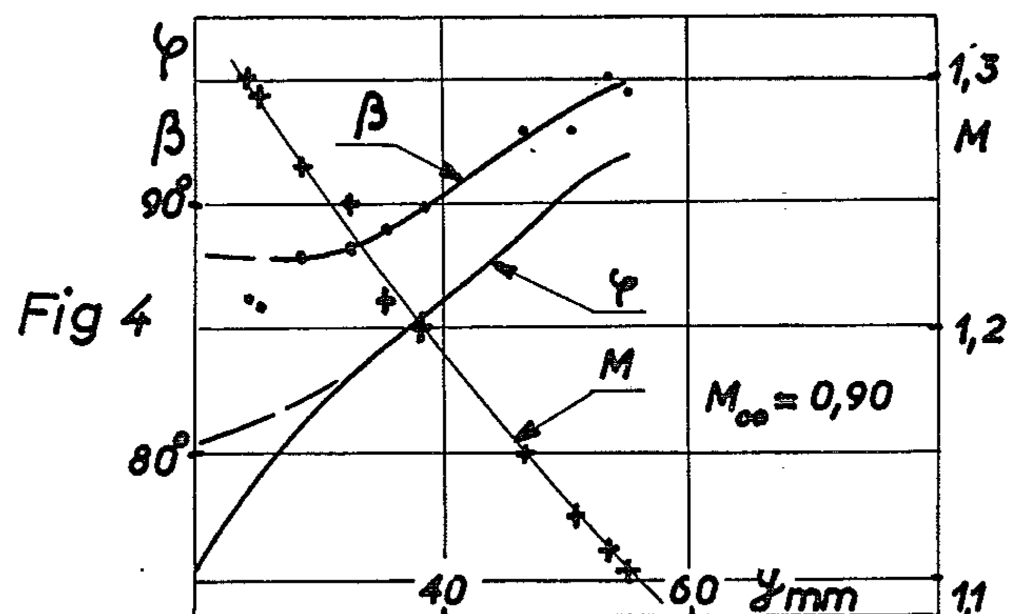


Fig 4

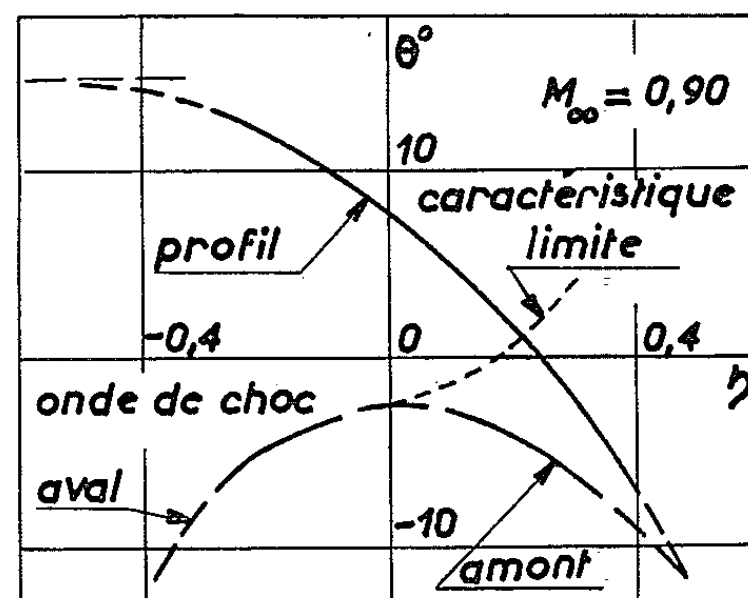


Fig 5

L'hypothèse que le fluide est non visqueux se trouve en défaut à proximité du profil. L'onde de choc provoque un décollement dont la frontière délimite l'écoulement sensiblement potentiel et modifie la forme de l'onde à son pied. Pour estimer juqu'à quelle ordonnée Y les nouvelles conditions aux frontières introduites par le décollement se font sentir dans l'écoulement potentiel, nous avons effectué, à un même nombre de Mach, deux essais, en réalisant au cours de l'un d'eux un épaississement de la couche limite à l'aide de brins de nylon fixés au bord d'attaque. On constate que les deux ondes coïncident à partir d'une certaine ordonnée Y_1. La forme de l'onde étant connue par visualisation (*fig.* 3), on peut mesurer en chaque point l'angle φ de l'onde avec la direction de

l'écoulement au loin (*fig.* 4). On note que φ varie rapidement jusqu'à y voisin de Y_1, puis plus lentement : ce qui conduit à penser que Y est voisin de Y_1. Par précaution on prend Y légèrement supérieur à Y_1.

D'autre part, au voisinage immédiat du point de raccordement entre la ligne sonique et l'onde de choc, la méthode de la sonde d'arrêt devient illusoire; il reste à considérer la partie médiane de l'onde de choc. Ainsi, à $M_\infty = 0{,}90$, l'onde s'étend jusqu'à $y = 70$ mm environ, mais seul l'intervalle compris entre 30 et 55 mm approximativement correspond à des explorations ayant une signification.

Le dépouillement des résultats de mesure permet de représenter M et β le long de l'onde en fonction de l'ordonnée y (*fig.* 4). Si l'on désigne par θ et θ' les angles des vitesses en amont et en aval de l'onde de choc avec l'écoulement au loin, on a

$$\theta = \varphi - \beta, \qquad \theta' = \theta + \delta.$$

Le tracé de l'hodographe (*fig.* 5) a été effectué après la transformation usuelle du nombre de Mach en la variable sans dimension $\eta = (\gamma + 1)^{1/3}(U_* - 1)$, où U_* est la vitesse réduite U/U_{crit}, et avec l'hypothèse que le choc soit droit au pied de l'onde.

Si l'on revient à la figure 3, qui reproduit une photo de l'onde de choc, on voit que l'angle φ croît et dépasse la valeur 90°, cela pour y voisin de 50 mm. Or les visualisations par filet d'huile montrent que l'angle θ est toujours négatif dans cette région; ainsi β est toujours supérieur à φ (*fig.* 4) et devient obtus. Or, au point de raccordement, β est nécessairement égal à 90°. Donc en ce point φ est inférieur à 90°. Ainsi, après avoir augmenté au-delà de 90°, l'angle φ passe nécessairement par un maximum puis décroît. Donc il existe une région où la ligne de choc est concave vers l'aval : sa courbure est ainsi en sens inverse de la courbure de la ligne sonique au raccordement, résultat en accord avec le calcul de P. Germain [(2), p. 61-63].

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) W. E. MOECKEL, Tech. note 1921, N. A. C. A., 1949.

(2) P. GERMAIN et G. GILLON, *Publ. O.N.E.R.A.*, n° 102, 1961, p. 47 à 66.

HYDRAULIQUE. — *Débit solide charrié dans les courants rectilignes uniformes sur lits saturés.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Relation d'un type nouveau entre le débit solide et les caractéristiques du courant.

1. Les formules par lesquelles on tente d'exprimer le débit solide charrié dans les courants rectilignes uniformes sur lits saturés comportent toujours d'énormes dispersions

D'où, généralement, l'emploi d'autant de formules distinctes qu'il existe de types de déformations du fond (plan, rides, dunes, transition ou bien antidunes).

La présente Note a pour objet d'indiquer une relation d'un type nouveau entre le débit solide et les caractéristiques du courant, qui vaut pour n'importe quel type de déformations du fond sans autant de dispersion que les formules actuelles.

2. Appelons « rendement du charriage » le rapport (sans dimensions) entre le poids P (hors de l'eau) du sable charrié et le travail T de la tension de frottement du liquide sur le fond dans la même largeur de canal pendant le même temps ([1]).

La figure jointe donne à penser que le « rendement » P/T ne dépend que de la turbulence sur le fond, c'est-à-dire du nombre de Froude de l'écoulement à l'échelle du diamètre médian d des matériaux du fond, dans une gamme de variations particulièrement étendue.

Cette figure rassemble les résultats de 401 mesures de débit solide en laboratoire qui se répartissent comme suit :

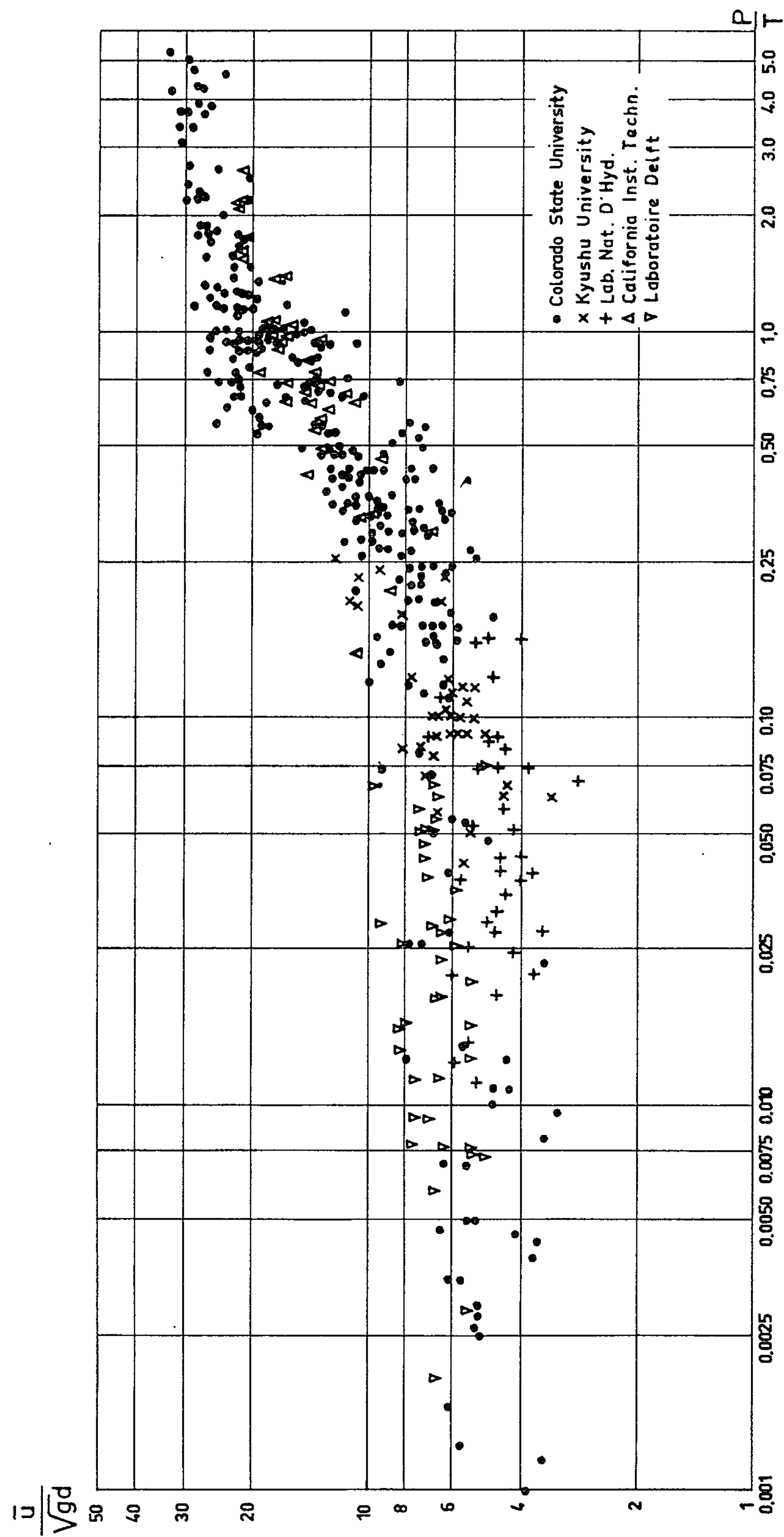
286 Simons et Richardson (Reports Colorado State University, 1961)
41 Kennedy (Reports California Institute of Technology, 1961)
38 Shinohara et Tsubaki (Reports Kyushu University, 1959)
36 Laboratoire National d'Hydraulique (Rapports Laboratoire National d'Hydraulique, 1961-1962)

dans la gamme de variations suivante :

Hauteurs d'eau	0,02	à	0,73 m
Vitesses d'écoulement	0,11	à	1,91 m/s
Diamètres médians du sable	0,19	à	1,46 mm
Débits solides	0	à	18,6 kg/m/s

et de 40 mesures de débit solide dans le Wahal et le Rhin (Frijlink, Rapports Laboratoire d'Hydraulique de Delft, 1952) dans la gamme de variations suivante :

Hauteurs d'eau	1,70	à	8,70	m
Vitesses d'écoulement	0,53	à	1,35	m/s
Diamètres médians du sable	1,2	à	2,0	mm
Débits solides	0,0009	à	0,0990	kg/m/s



• Colorado State University
x Kyushu University
+ Lab. Nat. D'Hyd.
Δ California Inst. Techn.
∇ Laboratoire Delft
P/T
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0,75
0,50
0,25
0.10
0.075
0,050
0,025
0.010
0.0075
0.0050
0.0025
0,001
$\frac{\bar{U}}{\sqrt{gd}}$
50
40
30
20
10
8
6
4
2
1

Mais on se heurte, pour atteindre plus de précision, à deux ordres de difficultés dont la solution n'ira pas sans de longues recherches :

1° La granulométrie des sables n'était pas suffisamment serrée pour que le diamètre médian suffise à la caractériser pleinement ([2]).

2° La mesure des débits charriés comporte d'énormes difficultés technologiques qu'on n'a pas surmontées complètement jusqu'ici ([3]).

3. La figure jointe donne à penser que le débit solide doit être nul (début de charriage) pour un nombre de Froude $\overline{u}/\sqrt{gd}$ de l'ordre de 3 ou 3,5.

C'est ce qu'on peut dégager effectivement des quatre séries d'essais suivantes :

Meyer-Peter et Muller ([4])	21	mesures	3,45
Gilbert ([5])	8	»	3,08
Simons, Richardson et Albertson ([6])	6	»	3,32
Laboratoire National d'Hydraulique	5	»	3,04

Et ceci n'est finalement pas très loin des premières idées de Brahms (1753), d'Airy (1834) ou de Sternberg (1875) sur les critères de début d'érosion des granulats.

4. La figure jointe ne vaut que pour le sable ordinaire, à grains de silice de densité 2,65.

Mais on peut dégager des essais de Shields ([7]) qu'il faudrait multiplier d et diviser P par $\overline{\omega}'/1,65$ pour les granulats de densité relative $\overline{\omega}'$ au sein du liquide, et l'on peut dégager des essais de Chang ([8]) qu'on devait le faire par $(\overline{\omega}'/1,65)^{0,73}$.

Ces coefficients relativement différents fixent tout au moins des ordres de grandeur, et les essais fragmentaires analogues dont nous avons eu connaissance ne les ont pas infirmés jusqu'ici.

5. La figure jointe ne vaut que pour l'eau comme liquide transporteur.

Mais on peut dégager d'une série de 19 essais spéciaux de Simons, Richardson et Albertson ([9]) qu'elle vaut pour des liquides de viscosité 10 à 35 % plus forte si l'on prend pour valeur de d le diamètre de grains fictifs qui auraient la même vitesse médiane de chute dans l'eau pure que les grains réels dans le liquide employé.

6. Il se pourrait, d'après certains indices, que le « rendement du charriage » P/T dépende légèrement du rapport : hauteur d'eau/diamètre médian du sable, pour un même nombre de Froude $\overline{u}/\sqrt{gd}$.

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) On a $P = Q_s t$ et $T = \overline{\omega} h i u L t$ lorsqu'on appelle $\overline{\omega}$ le poids volumique du liquide, h la hauteur d'eau, i la pente de la ligne d'énergie, u la vitesse moyenne d'écoulement, L la largeur du canal, Q_s le débit charrié et t le temps.

(2) Proportions (en poids) des grains représentant 65 et 35 % du mélange : Simons et Richardson : 1,23 à 1,54 (moyenne 1,40); Kennedy : 1,28 à 1,32 (moyenne 1,30); Laboratoire National d'Hydraulique : 1,05 à 1,85 (moyenne 1,38); Shinohara et Tsubaki : 1,66 à 1,84 (moyenne 1,75).

(3) On relève, par exemple, chez Simons et Richardson, dont les mesures font autorité, des différences de débits charriés de 39, 48, 83 et même 294 % pour de mêmes écoulements liquides sur de mêmes natures et de mêmes types de fond.

(4) *Congrès de l'A. I. R. H.*, Stockholm, 1948.

(5) *U. S. Geological Survey*, Professional Paper nº 86, 1914, p. 69.

(6) *U. S. Geological Survey*, Water-Supply Paper nº 1498-A, 1961.

(7) Éditions du Laboratoire Prussien d'Hydraulique et de Navigation, Berlin, 1937.

(8) *Trans. Amer. Soc. Civil Engineers*, 1939, p. 1268.

(9) *Reports Colorado State University*, 1961, et *U. S. Geological Survey*, Water-Supply Paper nº 1498 G, 1963.

(28, *boulevard d'Argenson, Neuilly-sur-Seine.*)

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Non-coïncidence des singularités mécaniques et optiques.* Note (*) de M. **Roger Van Geen**, transmise par M. Frans H. van den Dungen.

Des expériences simples (réalisées au moyen de modèles photoélastiques, découpés dans un matériau pour lequel les biréfringences de déformation et d'orientation ont un signe différent) permettent de mettre en évidence la non-coïncidence des singularités mécaniques et optiques. Ces expériences infirment une des hypothèses de base de la photoélasticité.

La théorie classique de la photoélasticité [(1), (2)] est basée sur l'hypothèse d'une relation phénoménologique linéaire entre les composantes, d'une part du tenseur des contraintes ou du tenseur des déformations — caractéristiques de *l'anisotropie mécanique* — d'autre part du tenseur des polarisabilités — caractéristique de *l'anisotropie optique.* Ces relations se traduisent par les relations bien connues de Maxwell-Neumann entre indices principaux, n_1, n_2, contraintes principales σ_1, σ_2 et déformations principales ε_1, ε_2.

$$n_1 - n_2 = C(\sigma_1 - \sigma_2) = K(\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \qquad \text{avec} \quad K = \frac{CE}{1+\nu}.$$

Cette hypothèse implique *nécessairement :*

a. la coïncidence des directions principales optiques et mécaniques, et partant, la coïncidence des *isoclines* optiques et mécaniques;

b. la coïncidence des *points singuliers* du champ des déformations et contraintes (points où les tenseurs σ_{ij} et ε_{ij} sont sphériques, c'est-à-dire où $\sigma_1 = \sigma_2$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) et des points *d'isotropie optique* (points où l'ellipsoïde des indices est sphérique, c'est-à-dire où $n_1 = n_2$).

L'étude de ces singularités constitue une aide précieuse lors des examens photoélasticimétriques tels qu'ils sont pratiqués en analyse expérimentale des contraintes, précisément sur la base de cette hypothèse de coïncidence [(2), (3)].

Cette hypothèse de coïncidence absolue est fondamentalement infirmée pour les résines synthétiques utilisées présentement en photoélasticimétrie. Ces matériaux présentent un comportement viscoélastique : on peut considérer celui-ci comme étant approximativement linéaire (avec vérification du principe de superposition de Boltzman). Ils présentent donc le phénomène de déformation élastique *différée* (4), accompagné d'une *biréfringence différée.* On s'est généralement contenté d'admettre une relation de cause à effet simpliste entre les composantes instantanées et différées de la biréfringence et de la déformation. Ce point de vue ne tient pas compte de la nature très différente des biréfringences mécaniques

instantanée et différée [5]. La biréfringence instantanée est une biréfringence de *déformation*, due à l'apparition d'un tenseur des polarisabilités lié à la déformation de la molécule, de ses angles de valence, et des distances intermoléculaires. La biréfringence différée est une biréfringence liée à l'orientation des molécules. Elle est donc déterminée par la polarisabilité propre de la molécule déroulée, et par une fonction de distribution angulaire des molécules dans un champ de contrainte déterminé. Cette distribution angulaire est dépendante du temps et de la température; elle est liée à la viscosité du matériau.

Ces deux biréfringences peuvent être représentées, à température constante, par les relations linéaires

$$\delta_{\text{Déformation}} = M_1 \quad (\sigma_1 - \sigma_2),$$
$$\delta_{\text{Orientation}} = M_2 \quad (1 - e^{-\lambda t})\,(\sigma_1 - \sigma_2),$$

avec M_1, M_2 = constantes valables aux faibles déformations. La biréfringence totale vaut dès lors

$$(1) \qquad \delta = [M_1 + M_2(1 - e^{-\lambda t})]\,(\sigma_1 - \sigma_2)$$

Elle n'est équivalente à la biréfringence obtenue par la théorie classique qu'aux instants $t = 0$ (avec une constante photoélastique $C = M_1$) et $t = \infty$ (avec $C = M_1 + M_2$). La constante M_2 peut être positive, nulle ou même négative en fonction du signe de la différence des polarisabilités longitudinale et transversale de la molécule isolée. Elle est nulle lorsque la molécule est optiquement isotrope. Elle est négative, par exemple dans les résines où la molécule présente un important groupement aromatique latéral comme dans les polyesters non saturés. L'adoption de la relation (1) définie ci-dessus implique la non-coïncidence transitoire des singularités optiques et mécaniques.

Appliquons successivement deux sollicitations distinctes à un même solide $F_1(t)$ et $F_2(t-\tau)$, conduisant respectivement aux tenseurs $\bar{\sigma}'_{xy}$ et $\bar{\bar{\sigma}}''_{xy}$. Les singularités mécaniques sont localisées aux points où le tenseur $\bar{\sigma}'_{xy} + \bar{\bar{\sigma}}''_{xy}$ est sphérique. Les singularités optiques seront par contre localisées aux points où le tenseur

$$[M_1 + M_2(1 - e^{-\lambda t})]\,\bar{\sigma}'_{xy} + [M_1 + M_2(1 - e^{-\lambda(t-\tau)})]\,\bar{\bar{\sigma}}''_{xy}$$

est sphérique. Ces derniers points sont mobiles et ne sont confondus avec les points mécaniquement isotropes qu'à $t = t - \tau$, c'est-à-dire pour $\tau = 0$ (application simultanée de F_1 et F_2), ou $t = \infty$ (valeurs asymptotiques).

L'expérience vérifie ces conclusions de manière spectaculaire lorsqu'on utilise un matériau à constante M_2 négative mais supérieure à M_1 en

valeur absolue (résine polyester non saturé). Elle se vérifie de manière très satisfaisante pour l'araldite D ou N, pour lequel M_2 est positif et inférieur à M_1. Nous avons pu mettre en évidence des non-coïncidences transitoires d'une durée supérieure à 500 h.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) H. LEBOITEUX et R. BOUSSARD, *Élasticité et Photoélasticimétrie*, Hermann, Paris, 1940.

(2) A. PIRARD, *La Photoélasticité*, Dunod, Paris, 1947.

(3) A. CARDON, *Singularités en Élasticité* (*Mémoires du G. A. M. A. C.*, 5, n° 2).

(4) H. LEBOITEUX, *La Mécanique des solides réels. Mécanique Physique*. I, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris et Liège, 1960.

(5) J. JAVORNICKY, *Z. angew. Physik*, 14, n° 3, 1962, p. 152-157.

(Laboratoire d'Analyse des Contraintes de l'Université Libre de Bruxelles, 87, avenue AD. Buyl, Bruxelles, 5e.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *L'effet inertial de spin du photon.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Problème plan d'ondes à polarisation circulaire traité par la méthode de Borgnis.

1. *Expression de l'effet en fonction des champs seuls.* — Soit une solution complexe des équations de Maxwell du vide qui : *a.* ne dépende du temps que par un facteur $\exp(i\nu t)$; *b.* soit indépendante de z; *c.* se déduise par les formules de Borgnis ([1]) d'une fonction scalaire complexe solution de l'équation

$$(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \nu^2)\, U(x, y) = 0; \tag{1}$$

on a pris des coordonnées cartésiennes rectangulaires et des unités telles que $c = 1$ et $\hbar = 1$. L'onde « électrique » et l'onde « magnétique » correspondantes ont pour expressions

$$\begin{cases} \text{(E)} \quad H_x = i\nu\,\partial_y U, \quad H_y = -i\nu\,\partial_x U, \quad E_z = \nu^2 U; \\ \text{(H)} \quad E_x = \pm\nu\,\partial_y U, \quad E_y = \mp\nu\,\partial_x U, \quad H_z = \pm i\nu^2 U. \end{cases} \tag{2}$$

Nous considérons par hypothèse la solution superposition (E) + (H) telle que : *d.* U soit la même pour (E) et (H), et *e.* (E) et (H) diffèrent par un facteur de phase $\pm i$. On va voir que ces deux types d'onde sont à polarisation circulaire, respectivement lévogyre et dextrogyre.

Les composantes du courant de Poyinting ([2]) $\mathbf{S} = \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{H} + \text{conj.}$ s'écrivent

$$\begin{cases} S_x = 2i\nu^3 (U^*\partial_x U - U\,\partial_x U^*), \quad S_y = 2i\nu^3 (U^*\partial_y U - U\,\partial_y U^*), \\ \qquad S_z = \pm 2i\nu^2 (\partial_x U^*\,\partial_y U - \partial_y U^*\,\partial_x U); \end{cases} \tag{3}$$

ainsi, *bien que la composante en z de l'impulsion des photons soit par hypothèse identiquement nulle, la composante* S_z *du courant de Poyinting n'est pas nulle;* on a la relation

$$\pm 2\nu S_z = \partial_x S_y - \partial_y S_x \tag{4}$$

ou, sous forme intégrale,

$$2\nu \iint S_z\, dx\, dy = \pm \oint (S_x\, dx + S_y\, dy); \tag{5}$$

ceci exprime, nous le montrerons, l'*effet inertial de spin du photon* [(3), (4)].

2. *Une expérience-test : réflexion limite d'une onde plane à polarisation circulaire.* — D'après l'optique classique, ce cas est le seul où un état pur de polarisation circulaire soit conservé par réflexion ou réfraction. Les précédentes formules se transposent du vide au cas d'un milieu de perméabilités ε et μ en multipliant ν par $\sqrt{\varepsilon\mu}$, **E** par $\sqrt{\varepsilon}$ et **H** par $\sqrt{\mu}$. Pour éviter l'analyse fine des champs dans les régions de quasi-

discontinuité, on utilisera la formule (5) plutôt que la formule (4). On trouve ([3]) qu'après N réflexions coplanaires dont les déviations 2θ s'ajoutent les deux états de polarisation circulaire d'une onde plane naturelle ou à polarisation rectiligne se séparent verticalement suivant la formule

(6) $$2\pi\,\Delta z = \pm N\lambda\,\mathrm{tg}\,\theta,$$

où λ désigne la longueur d'onde dans le milieu de perméabilités ε, μ.

3. *L'onde de potentiels transversale.* — Pour chacune des ondes (E) et (H) on trouve un potentiel satisfaisant à la condition de Lorentz

(7) $$\begin{cases} \text{(E)} \quad A_x = A_y = V = 0, \quad A_z = i\nu U, \quad \partial_z A_z = 0; \\ \text{(H)} \quad A_x = i\partial_y U, \quad A_y = i\partial_x U, \quad A_z = V = 0, \quad \partial_x A_x + \partial_y A_y = 0; \end{cases}$$

les expressions des densités correspondantes de courant

$$\mathbf{j} = i(\mathbf{A}^* \wedge \mathbf{H} + V^* \mathbf{E}) + \text{conj.}$$

et de spin

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{A} + V\mathbf{H}^* + \text{conj.}$$

de Louis de Broglie ([2]) sont

(8) $$\begin{cases} j_x = \pm\sigma_x = 2i\nu^2(U^*\partial_x U - U\,\partial_x U^*), \quad j_y = \pm\sigma_y = 2i\nu^2(U^*\partial_y U - U\,\partial_y U^*), \\ \pm j_z = \sigma_z = 2i\nu\,(\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U); \end{cases}$$

on remarque que

(9) $$\mathbf{S} = \nu\mathbf{j} = \pm\nu\boldsymbol{\sigma};$$

le courant d'énergie de Poyinting égale le courant de présence de L. de Broglie multiplié par l'énergie des photons; et que

(10) $$2\nu j_z = \partial_x\sigma_y - \partial_y\sigma_x,$$

ce qui est notre *formule de l'effet inertial de spin* [([3]), ([5])].

Les composantes temporelles $j_t = i\,\mathbf{A}^*.\mathbf{E} + \text{conj.}$ et $\sigma_t = \mathbf{A}^*.\mathbf{H} + \text{conj.}$ des quadrivecteurs j et σ valent ([2])

(11) $$j_t = \pm\sigma_t = 2\nu\,(\nu^2 U^* U + \partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U);$$

la parenthèse étant définie positive, la densité de présence j_t a le signe de l'énergie des photons.

Le calcul montre [form. (16)] que les quadrivecteurs colinéaires j et σ sont du genre temps.

4. *L'onde de potentiels longitudinale.* — Il est possible d'obtenir des quadrivecteurs densités de courant J et de spin Σ isotropes, en jouant de l'amplitude arbitraire η du potentiel de jauge

(12) $$\mathcal{A}_x = \pm\partial_x U, \quad \mathcal{A}_y = \pm\partial_y U, \quad \mathcal{A}_z = 0, \quad \mathcal{V} = \mp i\nu U,$$

où U est le même que précédemment, et qui satisfait en vertu de (1) à la condition de Lorentz. Les densités de courant $\mathcal{R}$ et de spin τ qui lui correspondent par les formules de L. de Broglie ([2]) sont

$$(13)\quad \begin{cases} k_x = \pm\tau_x = -2\nu^2\partial_y(U^*U), \qquad k_y = \pm\tau_y = 2\nu^2\partial_x(U^*U), \\ \pm k_z = \tau_z = 2\nu(\partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U - \nu^2 U^*U), \\ k_t = \pm\tau_t = 2i\nu(\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U); \end{cases}$$

elles satisfont à la relation identique à (10)

$$(14)\qquad 2\nu k_z = \partial_x\tau_y - \partial_y\tau_x,$$

en sorte que toute amplitude η du potentiel **A**, $\mathcal{V}$ conduira à des quadrivecteurs

$$(15)\qquad J = j + \eta k, \qquad \Sigma = \sigma + \eta\tau$$

satisfaisant à la formule de l'effet inertial de spin

$$(16)\qquad 2\nu J_z = \partial_x\Sigma_y - \partial_y\Sigma_x.$$

On calcule aisément

$$(17)\qquad \mathbf{j}.\mathbf{k} - j_t k_t = 0,$$

$$(18)\qquad j_t^2 - \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 - k_t^2 = \nu^6(U^*U)^2 + \nu^4[(U^*\partial_x U)^2 + (U\partial_x U^*)^2 + (U^*\partial_y U)^2 + (U\partial_y U^*)^2] + \nu^2[(\partial_x U^*\partial_x U)^2 + (\partial_y U^*\partial_y U)^2 + (\partial_x U^*\partial_y U)^2 + (\partial_y U^*\partial_x U)^2];$$

les quadrivecteurs j et k sont orthogonaux, j du genre temps et k du genre espace, avec des carrés opposés. Il suit de là qu'à chaque solution **E**, **H** précédente correspondent deux jauges ηU, et deux seulement, $\eta = \pm 1$, telles que les quadrivecteurs colinéaires (15) soient isotropes. J_t aura, comme j_t, le signe de ν, et l'on trouve en effet

$$(19)\qquad J_t = 2\nu[\nu^2 U^*U + \partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U + i\varepsilon(\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U)].$$

Bien que le caractère isotrope des quadrivecteurs colinéaires J et Σ soit de soi satisfaisant, il semble que leurs composantes du genre espace k et τ soient inobservables, leurs composantes du genre temps j et σ étant seules observables; la double détermination de k et τ va en tous cas dans ce sens. Ce problème est lié à celui de l'invariance ou de la non-invariance de jauge du photon physique.

5. *Comparaison avec nos précédentes Notes* [([3]), ([4])] *et Conclusions.* — La formule (10), trouvée déductivement ici et en ([4]), diffère par un facteur 2 de celle que nous avait fournie un raisonnement heuristique ([3]); la raison profonde de ce fait nous échappe. En somme, bien que le spin du photon soit double de celui de l'électron ([5]), la déflexion par effet inertial de spin est la même dans les deux cas.

Nous avions d'abord pensé ([3]) que l'effet inertial de spin était par lui-même une épreuve de l'invariance ou non-invariance de jauge en théorie du photon; puis ([4]) que l'effet est, au contraire, prévu sans ambiguïté

par la théorie de Maxwell. Nous voyons à présent que la vérité est intermédiaire.

L'effet étant *déduit* en ce qui concerne la partie invariante de jauge du formalisme, une expérience de vérification devrait être possible; nous en proposons une basée sur la réflexion limite.

En ce qui concerne la partie non invariante de jauge du formalisme, le problème nous semble rester ouvert, théoriquement comme expérimentalement.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) *Ann. Physik*, 35, 1939, p. 276. *Voir* aussi L. DE BROGLIE, *Propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1941, chap. I.

(2) Nous utilisons les notations et les formules de la théorie du photon de L. de Broglie (*La mécanique ondulatoire du photon*, t. 1, Hermann, Paris, 1940, chap. VIII, ou *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949, chap. III).

(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3978; 257, 1963, p. 67 et 1899 (en collaboration avec Ch. Goillot).

(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2023.

(5) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4608; 257, 1963, p. 3327; 258, 1964, p. 1745; *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. B 471.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE THÉORIQUE. — *Sur les réactions* $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ *et* $e^+ + e^- \rightarrow \mu^+ + \mu^-$ *et les possibilités de vérifier la validité de l'Électrodynamique quantique aux courtes distances.* Note (*) de M. **Pham Xuan Yem**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie les deux réactions $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ et $e^+ + e^- \rightarrow \mu^+ + \mu^-$ qui devraient permettre, avec la diffusion Bhabha, d'éprouver la validité de l'Électrodynamique quantique aux courtes distances. Pour des énergies variant de 200 à 400 MeV dans le système du centre de masse (anneaux de stockage), les sections efficaces présentent un décalage de 7 à 15 % par rapport aux prédictions de l'Électrodynamique locale, corrections radiatives comprises. Ce décalage dépend non seulement de la coupure Λ mais aussi du choix des facteurs de forme.

Selon Gatto [1], les réactions $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ et $e^+ + e^- \rightarrow \mu^+ + \mu^-$ sont, avec la diffusion Bhabha [2], les processus les plus favorables pour tester l'Électrodynamique quantique aux courtes distances. Nous donnons leurs sections efficaces exprimées dans le système du centre de masse pour deux types de facteurs de forme :

1° $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$:

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)} = \frac{r_0^2}{8\gamma^2}\left\{2f_1f_2g_1g_2\frac{2x^4-2x^2+1+\dfrac{1}{4\gamma^2}+\dfrac{1}{4\gamma^4}}{x^2(1-x^2)} - f_1^2f_2^2\frac{1-x^2-\dfrac{1}{2\gamma^2}+\dfrac{1}{4\gamma^4x^2}}{x^2} - g_1^2g_2^2\frac{x^2-\dfrac{1}{2\gamma^2}+\dfrac{1}{4\gamma^4(1-x^2)}}{1-x^2}\right\},$$

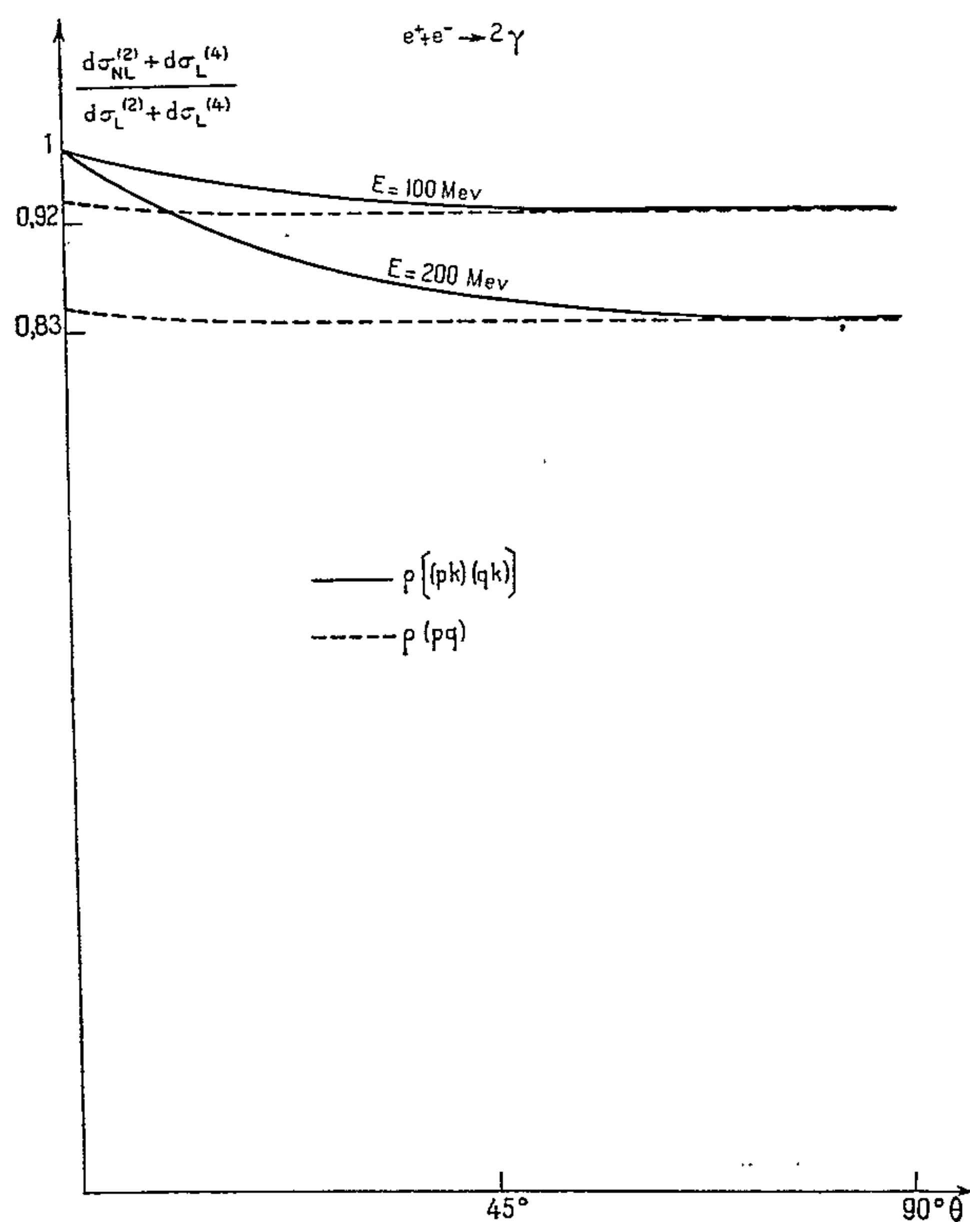


Fig. 1.

avec

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi m}, \qquad \gamma = \frac{E}{m}, \qquad x = \sin\frac{\theta}{2},$$

f et g sont des facteurs de formes exprimés à l'aide de l'invariant (pq) ou de $(pk)\,(qk)$; p et q désignent les quadrivecteurs impulsion-énergie de e^+ ou e^- et k le quadrivecteur impulsion-énergie du photon.

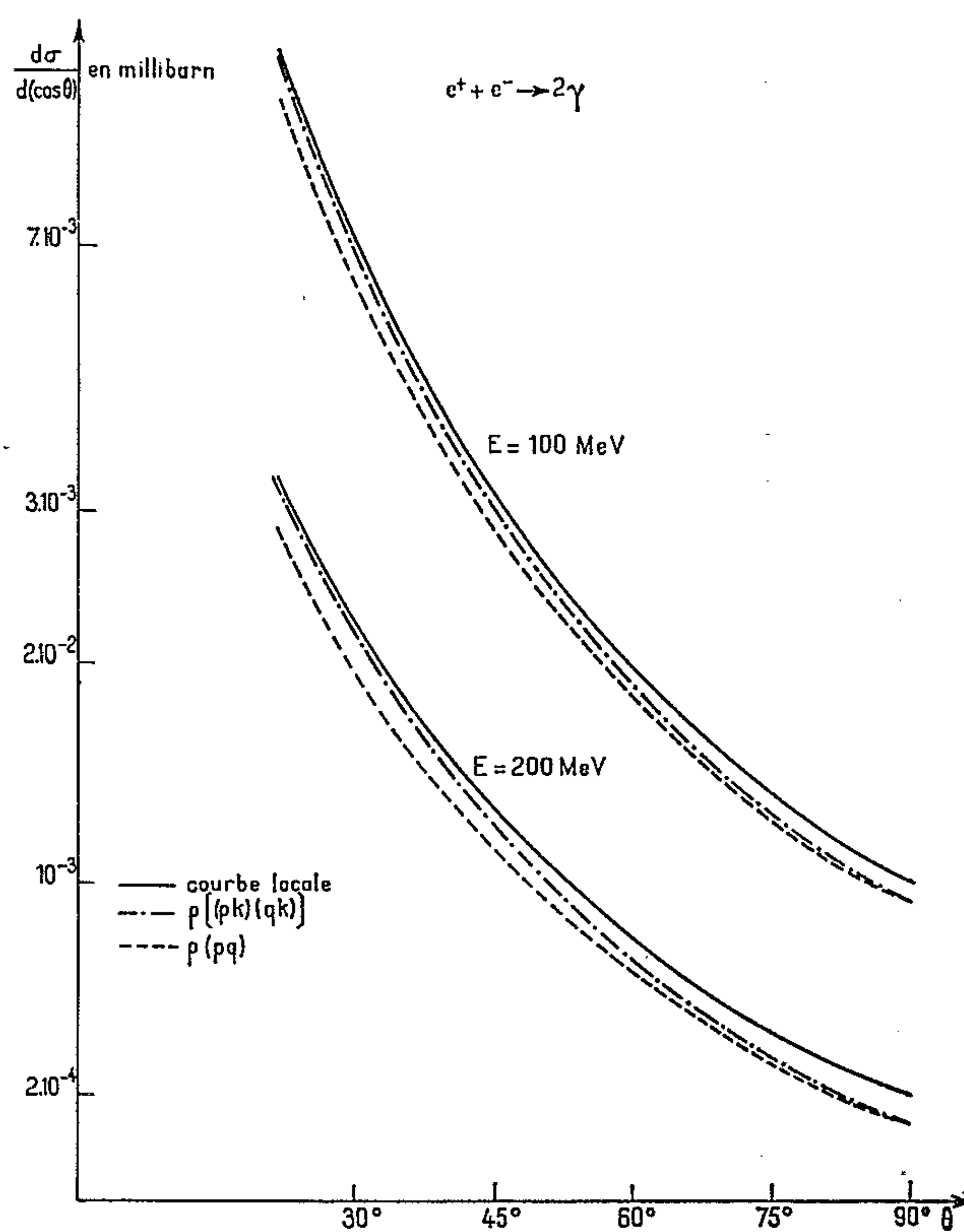


Fig. 2.

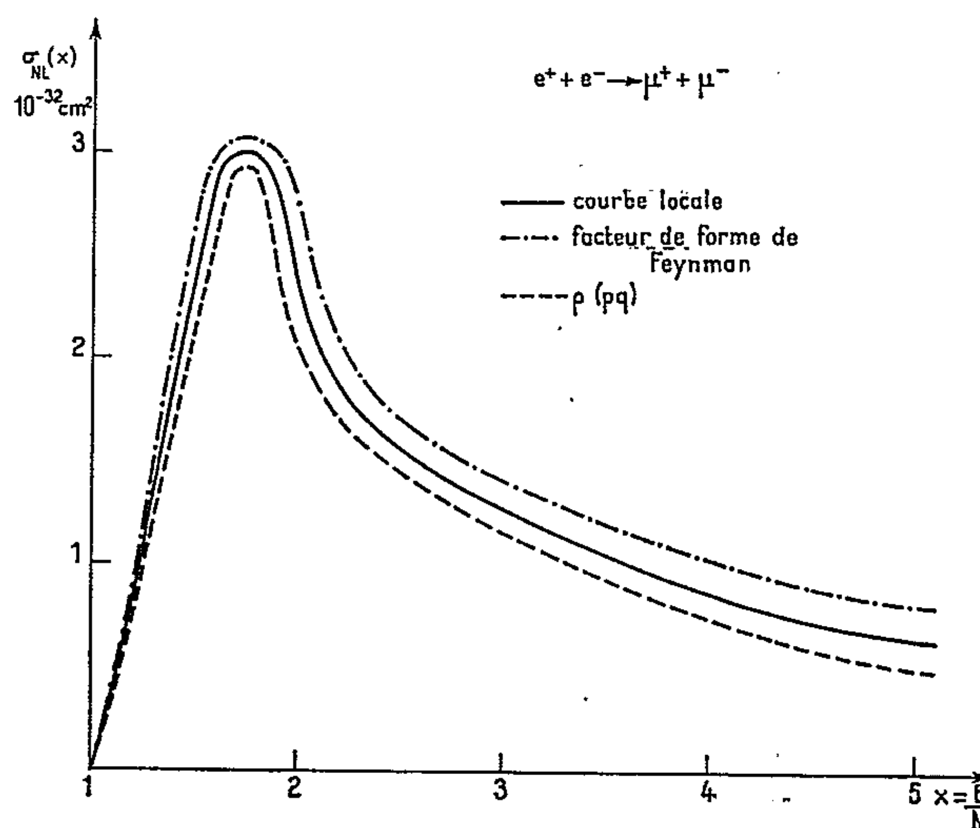


Fig. 3.

2° $e^+ + e^- \to \mu^+ + \mu^-$:

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)} = \frac{r_0^2}{16\alpha^2}\frac{1}{x^2}\left(1-\frac{1}{x^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{1+\frac{1}{x^2}+\left(1-\frac{1}{x^2}\right)\cos^2\theta\right\}f^2(x)g^2(x),$$

avec

$$\alpha = \frac{M}{m}\quad (\text{M, masse du méson } \mu),\qquad x = \frac{E}{M}.$$

Les corrections radiatives sont données dans (³) pour le premier processus et (⁴) pour le second. L'effet de damping (⁵) est de l'ordre de $e^4\,(p/E)^6$ et par conséquent négligeable. Les courbes 1, 2 et 3 sont tracées avec la coupure $\Lambda^{-1} = 0{,}5$ fermi.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(¹) GATTO, *Conférence internationale d'Aix-en-Provence sur les particules élémentaires*, 1961.

(²) PHAM XUAN YEM, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2495.

(³) ANDREASSI, CALUCCI, FURLAN, PERESSUTTI et CAZZOLA, *Phys. Rev.*, 128, n° 3, 1962, p. 1425.

(⁴) PUTZOLU, *Nuovo Cimento*, 20, 1961, p. 542.

(⁵) HEITLER, *Quantum theory of radiation*, Oxford, 1954.

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *La structure de l'état mixte.*
Note (*) de M. **Bruce Bailey Goodman**, transmise par M. Louis Néel.

On démontre que la forme des courbes d'aimantation d'alliages du système Mo-Re, au voisinage du champ de pénétration initial, est plus conforme à une structure de l'état mixte en lignes de vortex qu'à une structure lamellaire.

On a récemment fait remarquer (1) que, malgré la confirmation expérimentale de certains aspects de la théorie d'Abrikosov de l'état mixte (2) [compte tenu de l'évaluation microscopique de $\varkappa$ due à Gorkov (3)], aucune expérience n'avait permis de choisir définitivement entre cette structure en lignes de vortex et une structure lamellaire [(4), (5)]. Certes, des considérations assez simples (1), qui ne présupposent même pas la validité des équations de Ginzburg et Landau, suggèrent que lorsque $\varkappa \gg 1$ la structure en lignes de vortex doit conduire à la plus faible valeur du champ de pénétration initial, H_{c1}, et donc à la plus faible valeur de l'énergie libre de Gibbs pour un champ extérieur H donné (1). De plus, le choix similaire, entre une structure en lignes de vortex et une structure en surfaces de vorticité, dans le cas de l'hélium liquide II en rotation, a déjà été décidé largement en faveur de la première (6). Cependant, même la récente mise en évidence d'une structure magnétique à l'état mixte, par diffraction neutronique (7), n'était accompagnée d'aucune observation appuyant les arguments théoriques qui sont en faveur de la structure en lignes de vortex.

Nous faisons remarquer ici que lorsque $H - H_{c1} \ll H_{c1}$ (pour un échantillon ayant un coefficient démagnétisant nul), ces deux structures donnent lieu à des lois de variation de l'aimantation M(H) qui diffèrent nettement l'une de l'autre, de sorte qu'on peut envisager un appel direct à l'expérience.

Pour le modèle lamellaire (5) B, l'induction moyenne à l'intérieur de l'échantillon, est donnée par

$$(1a)\qquad B = H\frac{\operatorname{th} p}{p},$$

et

$$(1b)\qquad \left(\frac{H_{c1}}{H}\right)^2_d = \operatorname{th} p - \frac{p}{\operatorname{ch}^2 p},$$

où $p = d/2\lambda_L$, d est la distance entre deux lamelles adjacentes et λ_L est la profondeur de pénétration de London. Lorsque $H - H_{c1} \ll H_{c1}$, il vient

$$(2)\qquad \frac{H}{H_{c1}} \simeq 1 + \delta e^{-\delta}, \qquad \text{où} \quad \delta = 2p = \frac{d}{\lambda_L} \simeq \frac{2H_{c1}}{B}.$$

Pour la structure en lignes de vortex on peut trouver [(2), (8)] une expression simple, sans même avoir recours aux équations de Ginzburg

et Landau, si l'on suppose que le rayon $\xi = \lambda_L/\varkappa\sqrt{2}$ du cœur normal de chaque ligne [(1), (2)] est petit devant λ_L et que les lignes forment un réseau, la distance entre premiers voisins étant d. On trouve alors

$$(3) \qquad \mathrm{H} - \mathrm{H}_{c1} = \frac{\varphi_0}{16\lambda_L^2} \sum \{ 2\,\mathrm{K}h_0(\rho_j \delta) + (\rho_j \delta)\,\mathrm{K}h_1(\rho_j \delta) \},$$

où $\varphi_0 = h/2e$ est le flux associé avec une ligne, $\delta = d/\lambda_L$, $\rho_j d$ est la distance entre une ligne déterminée et son $j^{\text{ième}}$ voisin et $\mathrm{K}h_n(x)$ est une fonction de Bessel modifiée de la deuxième espèce (9); de plus, $\mathrm{B} = q\varphi_0/d^2$, où $q = 1$ (réseau carré) ou $(4/3)^{1/2}$ (réseau triangulaire). Lorsque $\mathrm{H} - \mathrm{H}_{c1} \ll \mathrm{H}_{c1}$,

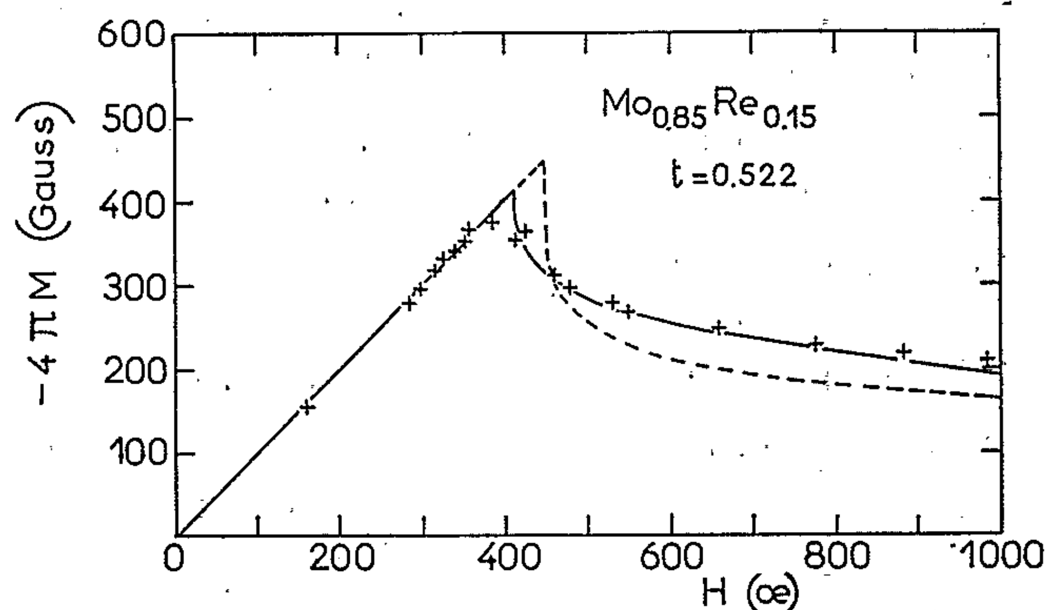


Fig. 1. — Comparaison entre les mesures sur $Mo_{0,85}\,Re_{0,15}$ et les équations (1 *a*), (1 *b*) (courbe en pointillé) et (3) (courbe continue).

seules les interactions entre une lignée donnée et ses ν plus proches voisins comptent et l'équation (3) devient alors

$$(4) \qquad \mathrm{H} - \mathrm{H}_{c1} \approx \frac{\nu\varphi_0}{8\lambda_L^2}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\delta}, \qquad \text{avec} \quad \delta = \left(\frac{q\varphi_0}{\mathrm{B}\lambda_L^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour les deux types de structure de l'état mixte la quantité $(\mathrm{H} - \mathrm{H}_{c1})$ joue le rôle du champ nécessaire pour contrecarrer la force de répulsion entre les éléments porteurs de flux (lignes ou lamelles). Pour de faibles densités de ces éléments cette force varie essentiellement comme $\exp(-d/\lambda_L)$, où $d \propto \mathrm{B}^{-1}$ pour la structure lamellaire et $d \propto \mathrm{B}^{-1/2}$ pour celle en lignes de vortex. La différence entre ces deux structures, reflétée par la différence entre les équations (2) et (4), conduit à une diminution de l'aimantation, lorsque H dépasse tout juste H_{c1}, qui est beaucoup plus rapide pour le modèle lamellaire (5), et ses modifications [(10), (11)], qu'elle ne l'est pour une structure en lignes de vortex.

Les mesures récentes de Joiner et Blaugher (12) sur deux alliages du système Mo-Re sont les premières pour lesquelles, grâce à la fois à une valeur élevée de $\varkappa$ et à l'existence d'une pénétration initiale du champ qui est assez raide, il est intéressant de faire une comparaison avec la théorie. Les valeurs de $(\mathrm{H} - \mathrm{H}_{c1})$ données par les équations (2) et (4)

étant sujettes à des erreurs fractionnelles de l'ordre de $(H/H_{c1})-1$, il est nécessaire, dans la pratique, de se servir des équations exactes (1 *a*), (1 *b*) et (3). Dans chacune des figures 1 et 2 on a ajusté aux mesures [12] : *a*. les équations (1 *a*), (1 *b*), en choisissant la meilleure valeur de H_{c1} (courbes en pointillé), et *b*. l'équation (3), en choisissant les meilleures valeurs de H_{c1} et de λ_L, pour un réseau triangulaire (courbes continues). L'accord est suffisamment meilleur dans le dernier cas pour qu'il n'y ait peu de doute que c'est la structure en lignes de vortex qui l'emporte; les valeurs de H_{c1} et de φ_0/λ_L^2 ainsi trouvées sont portées au tableau I.

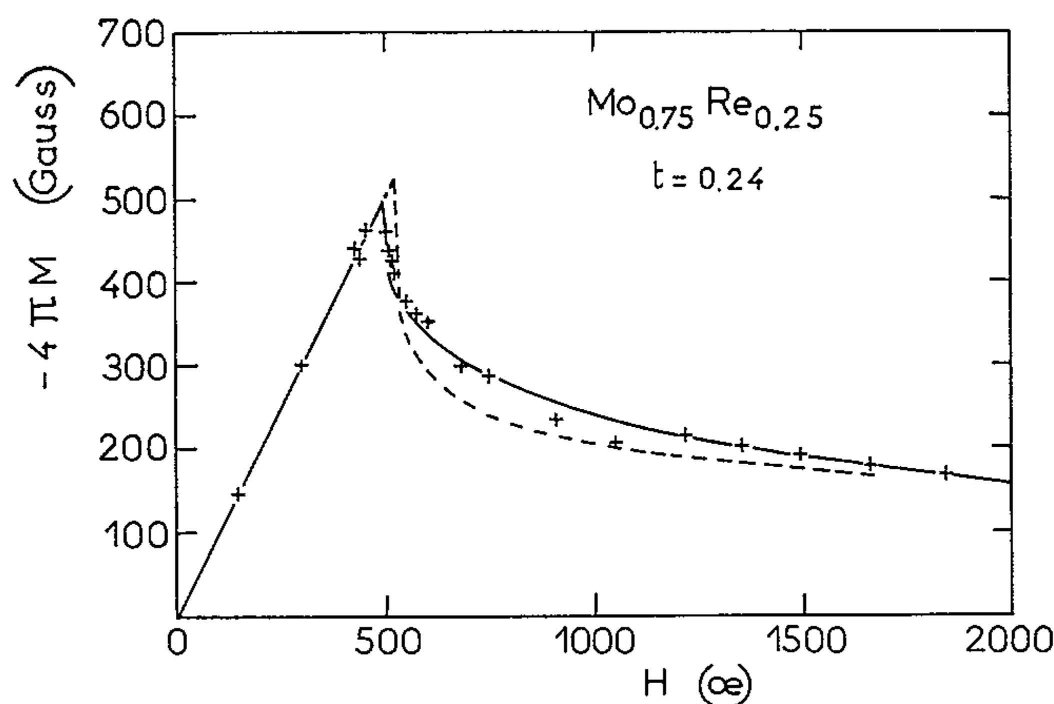


Fig. 2. — Comparaison entre les mesures sur $Mo_{0,75}Re_{0,25}$ et les équations (1 *a*), (1 *b*) (courbe en pointillé) et (3) (courbe continue).

TABLEAU I.

Échantillon.		$Mo_{0,85}Re_{0,15}$.	$Mo_{0,75}Re_{0,25}$.
Température réduite, t		0,522	0,24
$\frac{\varphi_0}{\lambda_L^2}$ (Oe)	nos valeurs	$1\,800 \pm 200$	$2\,400 \pm 300$
H_{c1} (Oe)	nos valeurs	415 ± 10	500 ± 10
H_{c2} (Oe)	réf. [12] ...	$4\,280 \pm 30$	$\simeq 7\,000$
H_c (Oe)	réf. [12] ...	900 ± 30	$1\,450 \pm 60$
$\frac{4\pi H_c^2}{H_{c2}}$		$2\,400 \pm 200$	$\simeq 3\,800$

Avec la définition [1] $\xi = \lambda_L/\varkappa\sqrt{2}$, les équations de Ginzburg et Landau conduisent à la relation très utile

$$H_c\xi\lambda_L = \frac{\varphi_0}{4\pi},$$

d'où il en résulte que $\varphi_0/\lambda_L^2 = 4\pi H_c^2/H_{c2}$; H_c est le champ critique thermodynamique et H_{c2} est le champ de transition supérieur. Dans le tableau I on compare nos valeurs de φ_0/λ_L^2 avec les valeurs de $4\pi H_c^2/H_{c2}$ déduites des mesures [12]. Vu l'imprécision des équations de Ginzburg et Landau à des températures éloignées de la température de transition [3], l'accord entre les valeurs de ces deux quantités est satisfaisant, surtout

pour $Mo_{0,85}Re_{0,15}$. Pour l'autre alliage, il est possible que les valeurs de H_{c2} mesurées à des basses températures soient trop basses ([12]), ce qui expliquerait la valeur, apparemment trop élevée, de $4\pi H_c^2/H_{c2}$.

Si l'analyse actuelle laisse penser que la structure de l'état mixte est en définitive en lignes de vortex il convient, néanmoins, de souligner le fait qu'elle ne peut pas s'appliquer aux supraconducteurs de la deuxième espèce, tel que le niobium pur, pour lesquels λ_L/ξ n'est pas grand devant l'unité. Enfin, d'après la théorie ([8]), un réseau carré de lignes de vortex a une énergie libre de Gibbs quelque peu supérieure à celle d'un réseau triangulaire, mais les courbes d'aimantation pour les deux cas se ressemblent à un tel point qu'il serait difficile, à partir de seules mesures de courbes d'aimantation, de déterminer expérimentalement la bonne configuration.

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) B. B. Goodman, *Rev. Mod. Physics*, 36, 1964, p. 12.
([2]) A. A. Abrikosov, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 32, 1957, p. 1442.
([3]) L. P. Gor'kov, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 36, 1959, p. 1918; 37, 1959, p. 1407.
([4]) C. J. Gorter, *Physica*, 2, 1935, p. 449; H. London, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 152, 1935, p. 650.
([5]) B. B. Goodman, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 597.
([6]) W. F. Vinen, in *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C. J. Gorter, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961, p. 1 et suiv.
([7]) D. Cribier, B. Jacrot, L. Madkov Rao et B. Farnoux, *Physics Lett.*, 9, 1964, p. 106.
([8]) J. Matricon (sous presse).
([9]) Pour notation, *voir* H. Jeffries et B. S. Jeffries, *Methods of Mathematical Physics*, 1re éd., Cambridge, 1946, p. 542-547.
([10]) H. Van Beelen et C. J. Gorter, Suppl. 121 *a*, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden; *Physica*, 29, 1963, p. 896.
([11]) P. M. Marcus, *Rev. Mod. Physics*, 36, 1964, p. 294.
([12]) W. C. H. Joiner et R. D. Blaugher, *Rev. Mod. Physics*, 36, 1964, p. 67.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

ÉLECTRONIQUE. — *Réception de lumière modulée à une fréquence de* 900 MHz *à l'aide d'un photomultiplicateur comportant un étage changeur de fréquence.* Note (*) de MM. **Gérard Marie** et **Jacques Nussli**, présentée par M. Alfred Kastler.

La commande de l'émission ou des trajectoires des électrons émis par la cathode d'un photomultiplicateur permet d'obtenir une modulation du courant utile à des fréquences supérieures au gigahertz. On peut ainsi détecter une lumière modulée à ces fréquences. Un tube a été construit sur ce principe et a permis la réception d'une image de télévision transmise par un faisceau de lumière modulée à l'aide d'une sous-porteuse de fréquence 900 MHz.

Les détecteurs de lumière les plus sensibles dans le domaine des radiations visibles sont, à l'heure actuelle, les photomultiplicateurs. Ils présentent, en effet, l'avantage de posséder leurs propres étages d'amplification à très faible bruit alors que la sensibilité d'une simple photodiode est masquée par le bruit de l'amplificateur qui la suit. Cependant leur bande passante est limitée par les dispersions de temps de transit des trajets électroniques, ainsi que par la mauvaise adaptation du circuit de collection vers les fréquences élevées. La bande des photomultiplicateurs rapides ne dépasse guère actuellement 100 MHz. Cette limitation est particulièrement gênante dans le cas de la transmission d'informations par modulation du faisceau issu d'un laser lorsque le modulateur fonctionne avec une sous-porteuse de fréquence élevée (un ou plusieurs gigahertz).

Pour tourner cette difficulté une première voie de recherche a conduit à la réalisation (1) de détecteurs comportant une couche photoémissive suivie d'un étage de collection à propagation d'ondes. Ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter, à la suite du détecteur, des étages amplificateurs à grand gain dont le bruit limite la sensibilité du système. Nous avons préféré faire appel à un autre procédé : la réception super-hétérodyne, en utilisant, entre photocathode et multiplicateur, un dispositif qui permet de moduler le faisceau d'électrons à une fréquence voisine de celle de la sous-porteuse. On peut transposer ainsi le spectre des signaux dans un domaine de fréquences qui convient au multiplicateur et au circuit de collection. Ce principe a déjà été proposé par différents auteurs (2) dans le domaine du comptage de scintillations et des systèmes de coïncidence, mais il ne semble pas avoir donné lieu à des réalisations pratiques. Dans le domaine de la transmission d'informations il existe une réalisation fonctionnant également en super-hétérodyne : le « Dynamic Crossed Fields Electron Multiplier » [(3), (4)], dans lequel la modulation du gain se produit à chaque étage de multiplication.

Le tube que nous avons conçu, réalisé et expérimenté comprend un multiplicateur classique à focalisation électrostatique et une photocathode. On applique à celle-ci une tension haute fréquence qui modifie les trajets

des électrons dans l'espace photocathode-première dynode. Pour conserver l'information U. H. F. transportée par les photoélectrons il est nécessaire que les fluctuations de leur temps de transit dans cet espace soient faibles. Ceci nous a conduit à choisir une photocathode de dimensions réduites

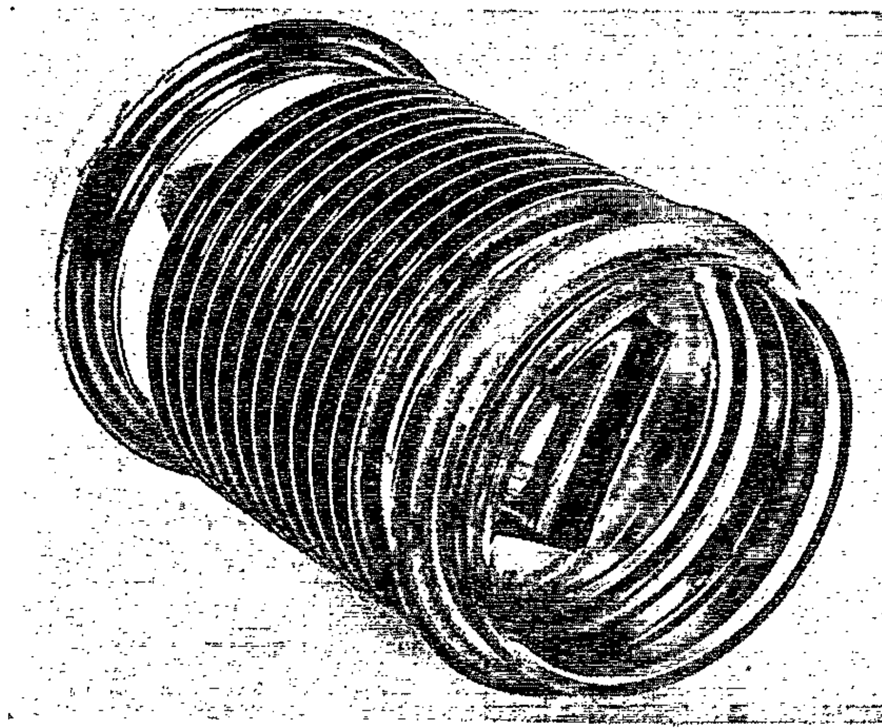


Photo.

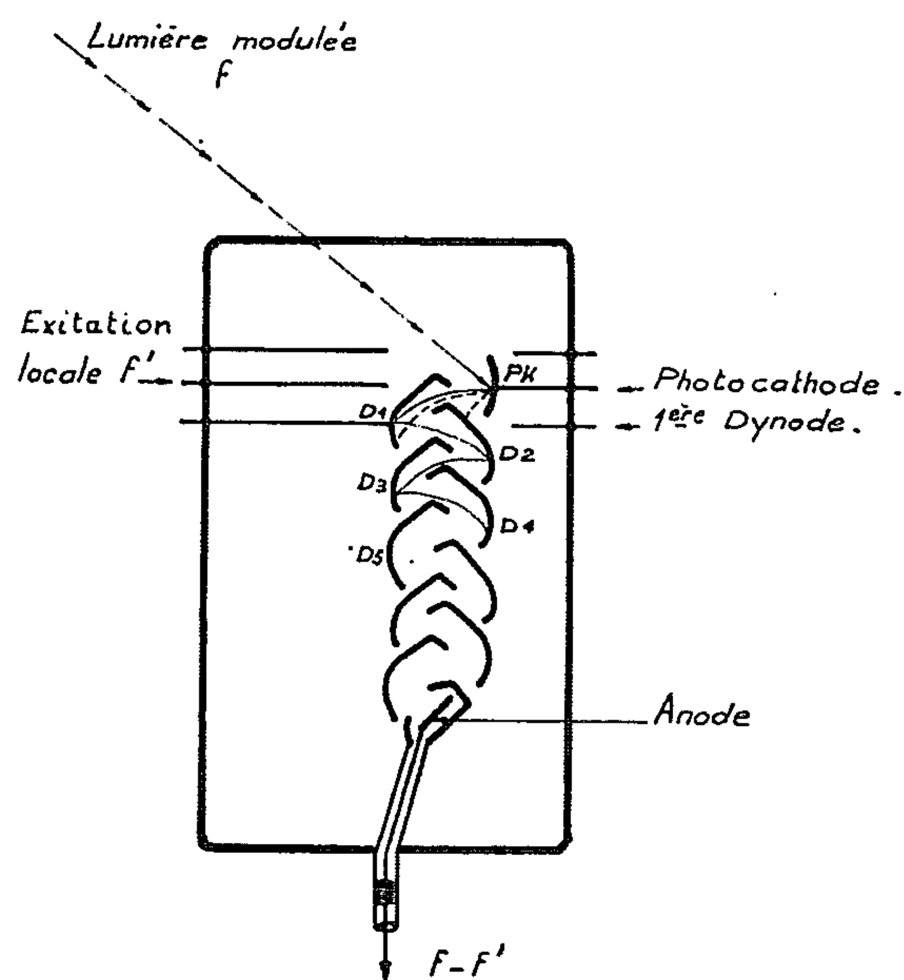


Fig. 1.

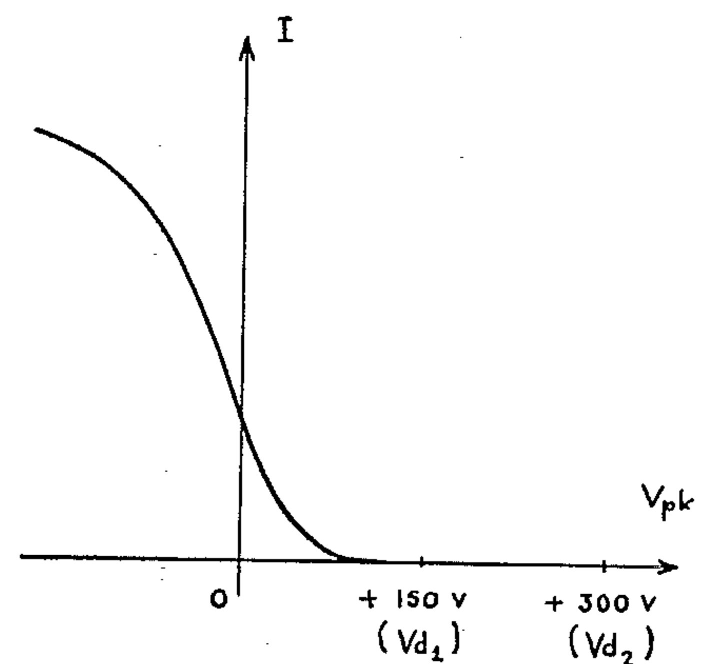


Fig. 2.

située à faible distance de la première dynode (*fig.* 1). Pour pouvoir appliquer une tension U. H. F. directement à la photocathode, il faut que sa résistance de surface soit petite, ce qui a été obtenu ici en la déposant sur un support métallique épais; il faut également que l'impédance des connexions soit faible : nous avons adopté ici la technique des disques scellés (*fig.* 1 et photo) déjà mise en œuvre dans la réalisation de photomultiplicateurs rapides ([5]).

Pour obtenir la commande du courant recueilli par la première dynode nous avons fait appel à la déviation des trajectoires des électrons en fonction du potentiel appliqué à la photocathode. En effet, la géométrie du tube est telle (*fig.* 1) que lorsque le potentiel de la photocathode se rapproche de celui de la première dynode les électrons sont déviés et captés en nombre de plus en plus grand par la face arrière de la deuxième dynode; ils ne participent plus ainsi au courant utile recueilli par la première. La figure 2 représente la variation de ce courant I en fonction du potentiel V_{pk} de la photocathode lorsque celle-ci est éclairée par un flux lumineux constant.

Lorsqu'on applique à la photocathode une tension sinusoïdale de fréquence f', le courant I présente une composante alternative à la même fréquence. Si la lumière incidente est elle-même modulée à une fréquence f, le courant I comporte une composante de fréquence $|f - f'|$. Lorsque la fréquence f de modulation de la lumière est plus élevée que la fréquence de coupure du multiplicateur, on peut choisir une fréquence locale f' telle que la composante de fréquence $|f - f'|$ tombe dans la bande passante du multiplicateur. Pour recevoir une lumière modulée à une fréquence f de l'ordre du gigahertz, il faut donc que la fréquence f' soit du même ordre de grandeur. Pour que la modulation du faisceau électronique soit alors possible, il faut que le temps de passage des électrons dans l'espace de déflexion soit inférieur à la période de modulation $1/f'$. L'expérience nous a montré que la géométrie adoptée permettait au tube de fonctionner sur ce principe jusqu'à une fréquence au moins égale à 1 GHz. La tension efficace nécessaire pour obtenir ce fonctionnement n'est que de l'ordre de 30 V, ce qui rend la mise en œuvre du tube beaucoup plus simple que dans les réalisations antérieures fonctionnant également en super-hétérodyne ([3]). Le gain du multiplicateur est fonction du nombre de dynodes et peut être aussi élevé qu'on le désire, dans la mesure où le courant anodique moyen ne dépasse pas 1 mA environ, comme dans les photomultiplicateurs classiques.

Nous avons utilisé ce tube dans une expérience de transmission d'une image de télévision par un faisceau de lumière modulée dans une bande Δf de 10 MHz centrée autour d'une fréquence porteuse f de 880 MHz. La lumière provenait d'une lampe à vapeur de mercure suivie d'un modulateur à effet électro-optique décrit dans une Note précédente ([6]). Nous aurions pu utiliser une fréquence locale f' égale à f et obtenir directement le signal video à la sortie du photomultiplicateur; mais ce fonctionnement nécessite une concordance de phase parfaite entre la sous-porteuse d'émission et la fréquence locale, concordance très difficile à obtenir en télécommunications. C'est pourquoi nous avons préféré appliquer à la photocathode une fréquence f' différente de f et choisi $f' = 850$ MHz de façon à obtenir en sortie un signal occupant une bande Δf autour d'une nouvelle sous-porteuse de fréquence $f - f' = 30$ MHz. Ce signal était amplifié et détecté par les procédés classiques mis en œuvre dans les

récepteurs de télévision, et l'on a obtenu ainsi la transmission d'une image de 819 lignes avec un rapport signal/bruit voisin de 25 dB, une définition de 650 points et une très bonne restitution des demi-teintes.

On peut envisager l'emploi de ce tube à des fréquences sous-porteuses de l'ordre de plusieurs gigahertz en utilisant un autre principe de modulation : la commande de l'émission de la photocathode. En effet, si la tension alternative appliquée à celle-ci est d'amplitude suffisante pour bloquer son émission pendant une fraction de chaque période, on peut obtenir une modulation du courant cathodique à des fréquences très élevées. La fréquence limite de fonctionnement est alors imposée par les possibilités de réalisation d'un résonateur U. H. F. de grand coefficient de surtension qui permette d'appliquer entre photocathode et dynode une tension efficace supérieure à une centaine de volts.

Dans tous les cas la capacité d'information maximale qu'on peut recevoir est caractérisée par la largeur de bande du multiplicateur qui est supérieure ici à 100 MHz.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) B. J. Mc Murtry et A. E. Siegman, *Appl. Opt.*, 1, 1962, p. 51.
(2) D. I. Meyer, *Microwave Gated Photomultipliers. Fast-pulse Techniques in Nuclear Counting* (U. C. R. L. 8706, February 12, 13, 1959, p. 109).
(3) O. L. Gaddy et D. F. Holshouser, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 50, 1962, p. 207.
(4) O. L. Gaddy et D. F. Holshouser, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 50, 1962, p. 1525.
(5) G. Pietri, *Progress and New Developments of Multiplier Phototubes at L. E. P.* (9th *Scintillation and Semiconductor Counter Symposium*, février 1964).
(6) G. Marie, P. Billard et J. Donjon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2503.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée, 23, rue du Retrait, Paris, 20e.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la stabilité d'un plasma à pression finie.* Note (*) de M. **Jean Andreoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

On obtient une condition nécessaire de stabilité pour un état quelconque sans surfaces magnétiques, ainsi qu'une condition suffisante pour un état à pression isotrope, et sans courant parallèle. Ces deux conditions tendent vers la condition nécessaire et suffisante, respectivement pour β très petit, et pour β très grand. On en déduit une évaluation du β critique dans un puits magnétique, montrant le rôle de la profondeur transversale.

Selon l'usage établi, β est un nombre indiquant le rapport de l'énergie cinétique à l'énergie magnétique; on définira en général $\beta \equiv \operatorname{Max} \beta(\bar{r})$, où $\beta(\bar{r})$ est le rapport des densités d'énergie au point $\bar{r}$.

Condition nécessaire de stabilité pour un état quelconque sans surfaces magnétiques. — Dans une théorie de la stabilité à l'ordre 1 en β, seules interviennent les perturbations d'interchange strict $\left[\delta_{\mathrm{E}}^{1}\overline{\mathrm{B}} = \nabla \wedge (\xi \wedge \overline{\mathrm{B}}) = 0\right]$. Dans le cas général, la considération de ces perturbations particulières, permises par la topologie sans surfaces magnétiques, conduira à une condition nécessaire de stabilité. La fonctionnelle de Kruskal Oberman (1) a alors pour expression $\left[\text{on note } \langle \chi \rangle \equiv \int (dl/u_{\parallel})\,\chi \Big/ \int (dl/u_{\parallel})\right]$

$$\delta^2 \mathrm{W}[\xi_{\perp}, \xi_{\perp}] = \frac{1}{2}\int d\tau \Bigg\{ -(\xi_{\perp}.\nabla p_{\perp})\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}} + (\xi_{\perp}.\nabla p_{\parallel})\frac{\delta\, dl}{dl} + 2p_{\perp}\left(\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}}\right)^2 + (p_{\perp} - p_{\parallel})\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}}\,\frac{\delta\, dl}{dl} - \int \Sigma m \frac{\mathrm{B}}{u_{\parallel}}\, d\varepsilon\, d\nu\, \Theta\, \mathrm{F}_{\varepsilon}\left[\left\langle -u_{\parallel}^2 \frac{\delta\, dl}{dl} + \nu\mathrm{B}\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}}\right\rangle^2 - \nu^2\mathrm{B}^2\left(\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}}\right)^2\right]\Bigg\}$$

avec

$$\frac{\delta\mathrm{B}}{\mathrm{B}} = \xi_{\perp}.\frac{\nabla\mathrm{B}}{\mathrm{B}} \qquad \text{et} \qquad \frac{\delta\, dl}{dl} = -\xi_{\perp}.\frac{\overline{\mathrm{R}}}{\mathrm{R}^2} = -\xi_{\perp}.\frac{\nabla\left(\dfrac{\mathrm{B}^2}{2\mu_0} + p_{\perp}\right)}{\dfrac{\mathrm{B}^2}{\mu_0} + p_{\perp} - p_{\parallel}}$$

En coordonnées magnétiques (φ^1, φ^2) telles que $\overline{\mathrm{B}} = \nabla\varphi^1 \wedge \nabla\varphi^2$, on a

$$\delta^2 \mathrm{W} = \frac{1}{2}\int d\Phi\, \alpha_{ij}(\Phi)\, \delta\varphi^i\, \delta\varphi^j$$

avec

$$\alpha_{ij} = \int \frac{dl}{B} \left\{ -\partial_i p_\perp \frac{\partial_j B}{B} - \partial_i p_\parallel \frac{\partial_j\left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp\right)}{\frac{B^2}{\mu_0^2} + p_\perp - p_\parallel} + 2 p_\perp \frac{\partial_i B}{B} \frac{\partial_j B}{B} \right.$$

$$+ (p_\parallel - p_\perp) \frac{\partial_i B}{B} \frac{\partial_j\left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp\right)}{\frac{B^2}{\mu_0} + p_\perp - p_\parallel}$$

$$+ \int \Sigma m \, d\varepsilon \, dv \frac{B}{u_\parallel} \Theta F_\varepsilon \left[v^2 B^2 \frac{\partial_i B}{B} \frac{\partial_j B}{B} - \left\langle v B \frac{\partial_i B}{B} + u_\parallel^2 \frac{\partial_i\left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp\right)}{\frac{B^2}{\mu_0^2} + p_\perp - p_\parallel} \right\rangle \right.$$

$$\left. \left. \times \left\langle v B \frac{\partial_j B}{B} + u_\parallel^2 \frac{\partial_j\left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp\right)}{\frac{B^2}{\mu_0^2} + p_\perp - p_\parallel} \right\rangle \right] \right\}$$

La condition nécessaire de stabilité est que, pour chaque ligne magnétique $\overline{\Phi}$, le tenseur $\alpha_{ij}(\overline{\Phi})$ ait ses valeurs propres positives, soit

$$\alpha_{11} \quad \text{ou} \quad \alpha_{22} > 0 \quad \text{et} \quad \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}^2 \geqq 0.$$

Si l'on ne cherche pas à faire apparaître les moments $p_\perp$ et $p_\parallel$, on peut transformer l'expression de la condition nécessaire (intégration par partie en ε : $F \to F_\varepsilon$); on obtient ainsi une expression qui est formellement très simple et qui fait intervenir la distribution elle-même

$$\alpha_{ij}\, \delta\varphi^i\, \delta\varphi^j = \boxed{\int \Sigma m J_\varepsilon \, d\varepsilon \, dv \, (-F_{\varepsilon/v,J}) \left(\frac{\delta_\Phi J}{J_\varepsilon}\right)^2 \geqq 0}$$

D'autre part, les gradients du nombre de particules $N(\overline{\Phi})$ sur un tube de flux, et de l'invariant $J(\overline{\Phi}, \varepsilon, v)$ ont pour expressions

$$\partial_\Phi N = \int \Sigma J_\varepsilon \, d\varepsilon \, dv \, (-F_{\varepsilon/v,J}) \frac{\partial_\Phi J}{J_\varepsilon}$$

$$\partial_\Phi J = \int \frac{dl}{u_\parallel} \left\{ -\left(v B + \frac{u_\parallel^2}{1 + \frac{p_\perp - p_\parallel}{\frac{B^2}{\mu_0}}} \right) \frac{\partial_\Phi\left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp\right)}{\frac{B^2}{\mu_0}} + v B \frac{\partial_\Phi p_\perp}{\frac{B^2}{\mu_0}} \right\}$$

Le présent résultat, obtenu à β quelconque, est formellement identique à celui obtenu dans la théorie d'ordre 1 en β ([2]). Mais ici la relation entre $(\partial_\Phi\, dl/dl)$ et $(\partial_\Phi B/B)$ (qui interviennent dans $\partial_\Phi J$), c'est-à-dire la relation entre la courbure des lignes magnétiques et le gradient de B est influencée par la présence du plasma.

Dans la théorie à l'ordre 1 en β, on montre ([3]) que les perturbations d'interchange strict $(\delta_E^1 \overline{B} = 0)$ conduisent à une condition nécessaire

et suffisante de stabilité. Cette théorie est applicable pour $\beta \ll 1$. Lorsque β augmente, les perturbations rendant minimale la fonctionnelle $\delta^2 W[\bar{\xi}, \bar{\xi}]$ peuvent s'écarter de plus en plus des mouvements d'interchange strict. Ainsi, l'expression obtenue en se limitant à ces déplacements particuliers fournit une condition nécessaire de stabilité qui s'écarte progressivement de la condition nécessaire et suffisante, à mesure que le rapport β augmente.

Lorsque la configuration magnétique est telle que $J(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi})$ décroît vers l'extérieur, les distributions telles que $F_{\varepsilon/\nu, J} < 0$ permettent de satisfaire à la fois la condition nécessaire de stabilité, et la condition de confinement $[N(\overline{\Phi})$ décroissant vers l'extérieur$]$. On remarque, d'autre part, que lorsque la grandeur $[(B^2/2\mu_0) + p_{\perp}]$ croît vers l'extérieur, $J(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi})$ décroît dans cette direction quel que soit ν/ε (en se limitant aux cas où $p_{\parallel} - p_{\perp} < B^2/\mu_0$, c'est-à-dire en excluant les états à onde d'Alfven instable).

Condition suffisante de stabilité pour un état à pression isotrope et sans courant parallèle. — Par décomposition du vecteur déplacement $\bar{\xi}$ en une composante $\bar{\xi}_n$ normale en chaque point au plan $(\bar{J}, \bar{B})$ et une composante $\bar{\xi}_t$ comprise dans ce plan, et après plusieurs intégrations par parties, la fonctionnelle de Kruskal Oberman peut s'écrire sous la forme (on note $\bar{u} \equiv \nabla.\bar{\bar{p}}/|\nabla.\bar{\bar{p}}|$)

$$\begin{aligned}\delta^2 W = \frac{1}{2}\int d\tau \Big\{ & \frac{1}{\mu_0}|\overline{Q} - \bar{\xi}_n \wedge \mu_0 \bar{J}|^2 - 2|\bar{\xi}_n|^2 \frac{\bar{J}^2.\bar{B}^2}{|\nabla.\bar{\bar{p}}|^2}\frac{\overline{R}}{R^2}.(\nabla.\bar{\bar{p}}) \\ & + 2|\bar{\xi}_n|^2 \frac{\bar{J}.\bar{B}}{|\nabla.\bar{\bar{p}}|^2}((\nabla.\bar{\bar{p}}).\nabla\bar{B}).\bar{J} + |\bar{\xi}_n|^2(\bar{J}.\bar{B})\,\bar{u}.\nabla \wedge \bar{u} \\ & + \nabla.(p_-\bar{n}\bar{n}).[\nabla \wedge (\bar{\xi}_n \wedge \bar{\xi}) + \bar{\xi}.\nabla\bar{\xi} - \bar{\xi}\nabla.\bar{\xi}] \\ & - p_-[(\bar{n}.\nabla\bar{\xi})^2 - (\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi})^2] + 2p_+(\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi} - \nabla.\bar{\xi})^2 \\ & + \int \Sigma m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_{\parallel}} \Theta F_{\varepsilon} \nu^2 B^2 (\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi} - \nabla.\bar{\xi})^2 \\ & - \int \Sigma m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_{\parallel}} \Theta F_{\varepsilon} \left\langle - u_{\parallel}^2(\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi}) + \nu B(\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi} - \nabla.\bar{\xi}) \right\rangle^2 \Big\}\end{aligned}$$

Pour un état sans courant parallèle ($J_{\parallel} = 0$), et à distribution isotrope ($F_{\nu} = 0$), on a

$$\begin{aligned}\delta^2 W = \frac{1}{2}\int d\tau \Big\{ & \frac{1}{\mu_0}|\overline{Q} - \bar{\xi}_n \wedge \mu_0 \bar{J}|^2 - 2\mu_0|\bar{\xi}_n|^2 \frac{\bar{J}^2}{|\nabla p|^2}\nabla p.\nabla\left(p + \frac{B^2}{2\mu_0}\right) \\ & - \int \Sigma m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_{\parallel}} \Theta F_{\varepsilon} \left\langle - u_{\parallel}^2(\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi}) + \nu B(\bar{n}\bar{n} : \nabla\bar{\xi} - \nabla.\bar{\xi}) \right\rangle^2 \Big\}\end{aligned}$$

Si, de plus, la distribution est décroissante en ε ($F_{\varepsilon} \leq 0$) une condition suffisante de stabilité est qu'on ait en tout point

$$\boxed{\nabla p.\nabla\left(p + \frac{B^2}{2\mu_0}\right) \leq 0}$$

Ce résultat est analogue à celui obtenu par Hain, Lüst et Schlüter [4]. La dynamique utilisée est différente, et surtout on ne suppose pas que les perturbations les plus instables sont à divergence nulle.

Évaluation du β critique pour une configuration à puits magnétique. — La condition nécessaire de stabilité fournie par les déplacements d'interchange est valable pour un état quelconque, et tend vers la condition nécessaire et suffisante lorsque β devient petit. Elle pourra être satisfaite par un large ensemble de distributions lorsque $J(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi})$ décroît vers l'extérieur.

La condition suffisante de stabilité portant sur le sens de la courbure des lignes magnétiques est valable pour un état initial à pression isotrope, et tend vers la condition nécessaire et suffisante lorsque β devient très grand. En effet, on sait d'une part, que pour $\beta = \infty$ (séparation entre gaz et champ magnétique par une couche limite) la condition nécessaire et suffisante se réduit au sens de la courbure [5]; d'autre part, lorsqu'on tend vers ce cas limite, les restrictions : $J_{\parallel}$ nul et $\overline{\overline{p}}$ isotrope, tendent à être toujours satisfaites.

Les deux conditions ci-dessus montrent que le sens de la courbure joue un rôle dominant dans la condition nécessaire et suffisante sur tout le domaine en β. En se limitant à des états à anisotropie modérée, on pourra obtenir une évaluation du β critique supportable par une configuration à puits magnétique, en écrivant que le rayon de courbure des lignes magnétiques déformées par la présence du plasma reste dirigé vers l'extérieur, c'est-à-dire que la « pression perpendiculaire totale » $\left[(B^2/2\mu_0) + p_{\perp}\right]$ n'a pas de maximum au sein du plasma. On a ainsi l'estimation :

$$\beta_c \sim \frac{\delta_{\perp}\left(\dfrac{B^2}{2\mu_0}\right)}{\dfrac{B^2}{2\mu_0}}$$

où $\delta_{\perp}$ indique une variation transversale entre le bord et le centre du plasma. Une valeur inférieure de cette quantité sera obtenue en l'évaluant pour le champ initial dans le vide.

(*) Séance du 4 mai 1964.

[1] M. Kruskal et C. Oberman, *Phys. Fluids*, 1, 1958, p. 275.

[2] J. Andreoletti, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1469 et 257, 1963, p. 1033.

[3] J. Andreoletti, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1251.

[4] K. Hain, R. Lüst et A. Schlüter, *Z. Naturforsch.*, 12 *a*, 1957, p. 833.

[5] I. Bernstein, E. Frieman, M. Kruskal et R. Kulsrud, *Proc. Roy. Soc.*, A, 244, 1958, p. 17.

(*C. E. N., Saclay*, B. P. *n*° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Détecteur magnétique de vitesse pour moteur asynchrone à bagues.* Note (*) de MM. **Yvon Surchamp** et **Jacques Estival**, transmise par M. Léopold Escande.

La possibilité d'obtenir une image précise de la vitesse d'un moteur asynchrone à bagues, en s'affranchissant au moyen d'un circuit à fer saturé des variations de la tension entre bagues résultant des variations de charge a été indiquée dans une Note précédente (1).

L'étude du fonctionnement de ce circuit permet de définir les conditions d'utilisation optimales pour un circuit magnétique donné, et de choisir la qualité du matériau. Les performances du détecteur magnétique de vitesse sont ainsi étendues avec une bonne précision jusqu'au voisinage de la vitesse de synchronisme.

Considérons le circuit constitué par une inductance saturable L_1, dont le matériau possède un cycle d'hystérésis rectangulaire, en série avec une inductance sans fer L_2. La tension d'alimentation V de ce circuit étant sinusoïdale et d'amplitude suffisante pour atteindre la saturation, on peut rendre compte en première approximation des principales caractéristiques du montage en négligeant les phénomènes transitoires qui accompagnent le passage de l'état saturé à l'état non saturé, pour le circuit magnétique de L_1.

Désignons par R_1 la résistance apparente de la bobine d'inductance L_1 qui tient compte des pertes dans le circuit magnétique, par R_2 la résistance de la bobine d'inductance L_2.

Quand l'inductance L_1 n'est pas saturée, toute la tension d'alimentation V se retrouve à ses bornes, et l'induction B dans le circuit magnétique est une fonction sinusoïdale du temps, déphasée d'un angle $\pi/2 - \varphi$ par rapport à V.

La saturation se produit à l'instant t_1, pour lequel $B = B_s$. Quand l'inductance L_1 est saturée, toute la tension d'alimentation V se retrouve aux bornes de l'inductance L_2. Le courant I est alors sinusoïdal, et déphasé d'un angle $\pi/2 - \psi$ par rapport à V.

L'inductance L_1 reste saturée jusqu'à l'instant t_2 où le courant I atteint la valeur $-I_s$. La tension aux bornes de l'inductance L_1 se rétablit, et le phénomène se reproduit à l'alternance suivante.

On obtient ainsi aux bornes de L_1 une tension qui se présente sous la forme de portions de sinusoïde ayant l'allure indiquée sur la figure 1.

La valeur moyenne V_m de cette tension pour une demi-période se détermine facilement en remarquant que l'amplitude de l'induction B dans le circuit magnétique de L_1 est proportionnelle à l'amplitude de la tension d'alimentation, et inversement proportionnelle à sa pulsation,

$$B = k\frac{V}{\omega},$$

$$(1)\qquad V_m = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\left[\omega\frac{B_s}{k\cos\varphi} - I_s\frac{\sqrt{R_2^2 + L_2^2\,\omega^2}}{\cos\psi} + V(\operatorname{tg}\psi\cos\omega t_0 - \operatorname{tg}\varphi\cos\omega t_1)\right].$$

Cette valeur serait indépendante de V si les inductances étaient parfaites ($\varphi = \psi = 0$). Il est cependant possible, dans certaines conditions, d'admettre pour V des valeurs telles que

$$\operatorname{tg}\psi \cos\omega t_0 \neq \operatorname{tg}\varphi \cos\omega t_1.$$

La tension moyenne recueillie aux bornes de l'inductance L_1 est alors dans une certaine plage pratiquement indépendante des variations d'amplitude de la tension d'alimentation.

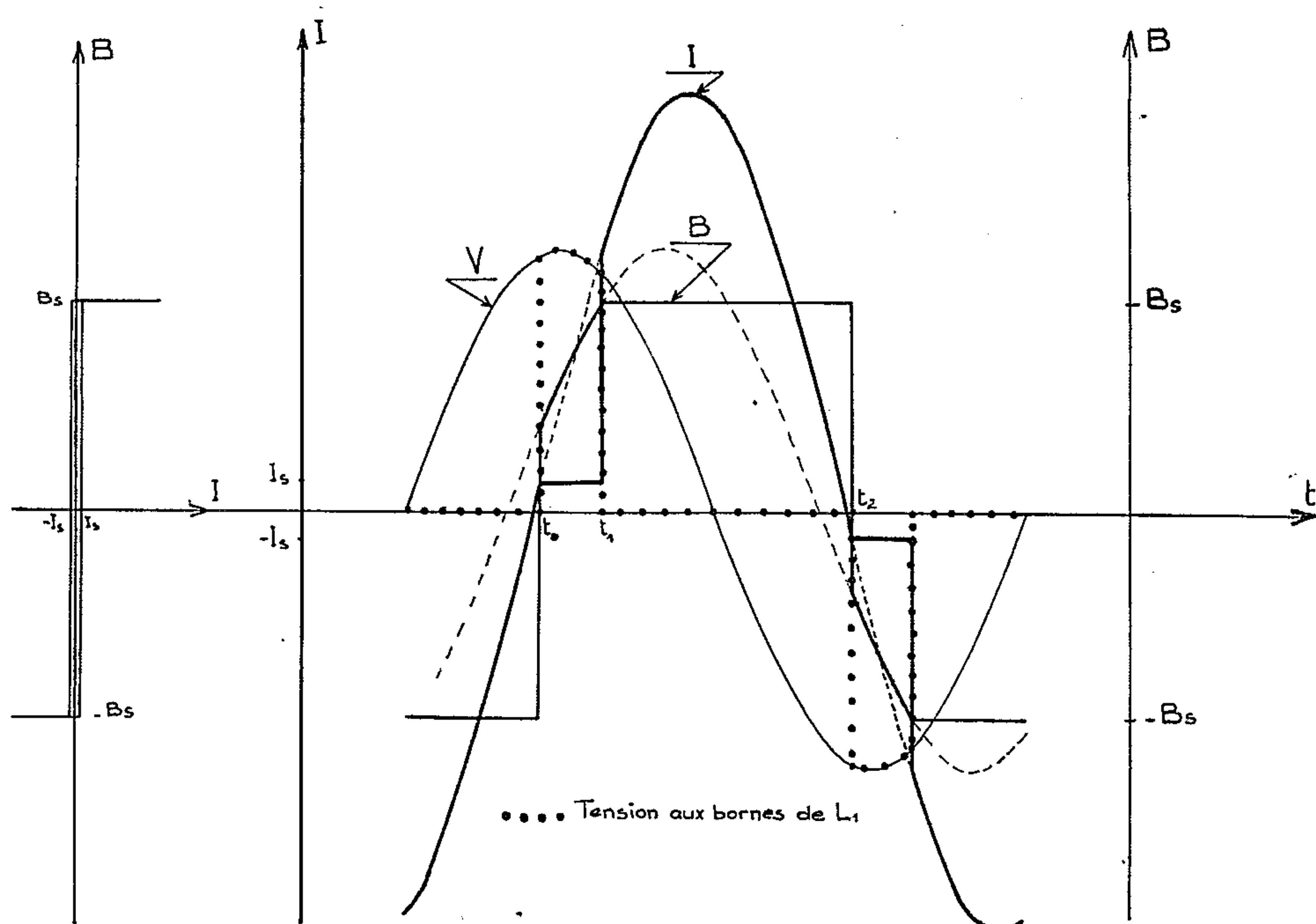


Fig. 1.

Cette condition étant réalisée, si l'on fait varier la fréquence, la relation (1) nous montre que V_m lui est pratiquement proportionnelle, car R_2 est petit devant $L_2\omega$ et I_s est également petit.

La tension V_m n'est qu'une fraction généralement faible de V, et pour obtenir une valeur plus importante, on est conduit à utiliser un matériau magnétique présentant un cycle d'hystérésis moins rectangulaire, ayant en particulier à la saturation une asymptote oblique.

Le principe du fonctionnement du dispositif reste sensiblement le même, mais la tension V_m devient une fraction plus importante de V.

Nous donnons sur la figure 2 les résultats obtenus à la fréquence de 50 Hz avec un circuit magnétique à cristaux orientés muni de deux enroulements. L'image V_c de la valeur moyenne V_m de la tension aux bornes de l'inductance saturable L_1 est obtenue par l'intermédiaire d'un redresseur et d'une cellule de filtrage. Cette cellule introduit une constante de temps importante aux très basses fréquences, et l'utilisation d'un montage

triphasé permet, en la réduisant considérablement, de réaliser un capteur magnétique de vitesse pour moteur asynchrone à bagues fonctionnant dans une plage de vitesse très étendue.

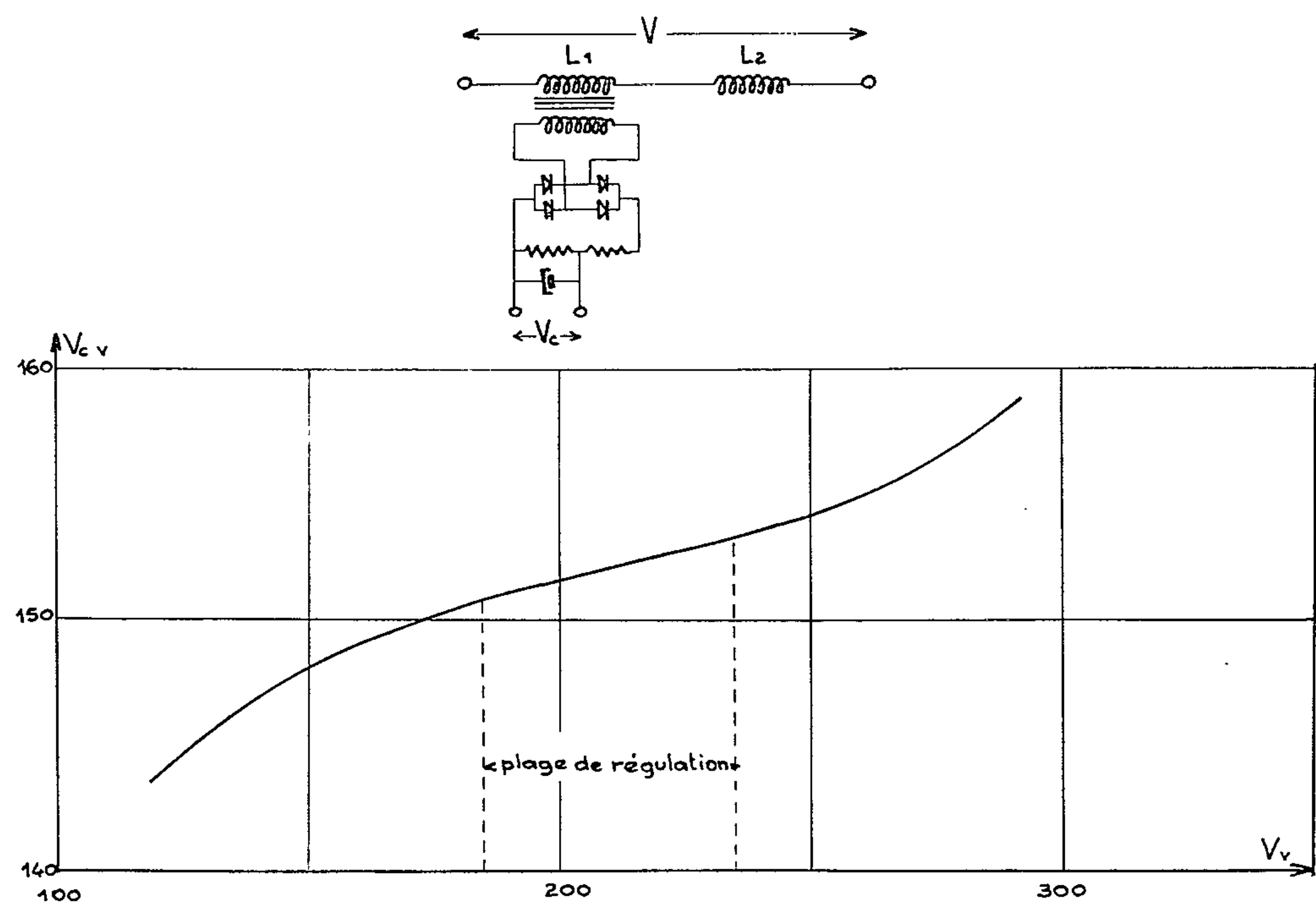


Fig. 2.

Les essais effectués avec ce capteur triphasé sur un moteur asynchrone de 18 ch, fonctionnant à vide et à son couple nominal, montrent que la vitesse de la machine est obtenue avec une bonne précision comme l'indiquent les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

N (t/mn)...	0.	200.	400.	600.	800.	1000.	1200.	1400.
$\frac{\Delta N}{N}$ (%)...	+0,2	+0,3	+0,4	+0,4	−0,1	+0,2	−0,1	+0,2

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) Y. Surchamp, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2206.

(*Laboratoire d'Electronique Industrielle*
E.N.S.E.E.H.T, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces de thallium dans le proche ultraviolet et le visible.* Note (*) de Mme **Cecylia Wesolowska**, présentée par M. Jean Laval.

Mesure des facteurs de réflexion côté vide R, côté support R′ et la transmission T de couches minces de thallium, sous le vide même où elles ont été obtenues, pour des longueurs d'onde comprises entre 0,25 et 0,58 μ. On a mis en évidence la présence d'une bande d'absorption dans le proche ultraviolet.

Introduction. — Les propriétés optiques des couches minces de thallium sont peu connues. J. Trompette (1) a mesuré, sous vide, les facteurs de réflexion R et R′ et la transmission T de couches minces de thallium pour trois longueurs d'onde; il a étudié, en collaboration avec G. Rasigni (2), la vitesse d'oxydation de ce métal, pris en couches minces, à partir des variations de la transmission. T. Suhrmann et Barth (3) ont mesuré sous vide les facteurs de réflexion en lumière polarisée, parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence, pour un angle d'incidence de 71°, dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 0,25 et 0,6 μ. Ces derniers auteurs obtenaient des couches épaisses, non transparentes, sur support refroidi et effectuaient les mesures à la température du support refroidi, puis à la température ambiante. Ils ont montré que les facteurs de réflexion sont sensiblement les mêmes pour ces deux températures mais, en revanche, que la résistance électrique des couches subit un changement irréversible.

Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés optiques de couches minces de thallium déposées sur un support en quartz non refroidi. Cette étude a été faite sous le vide même ayant servi à produire les couches.

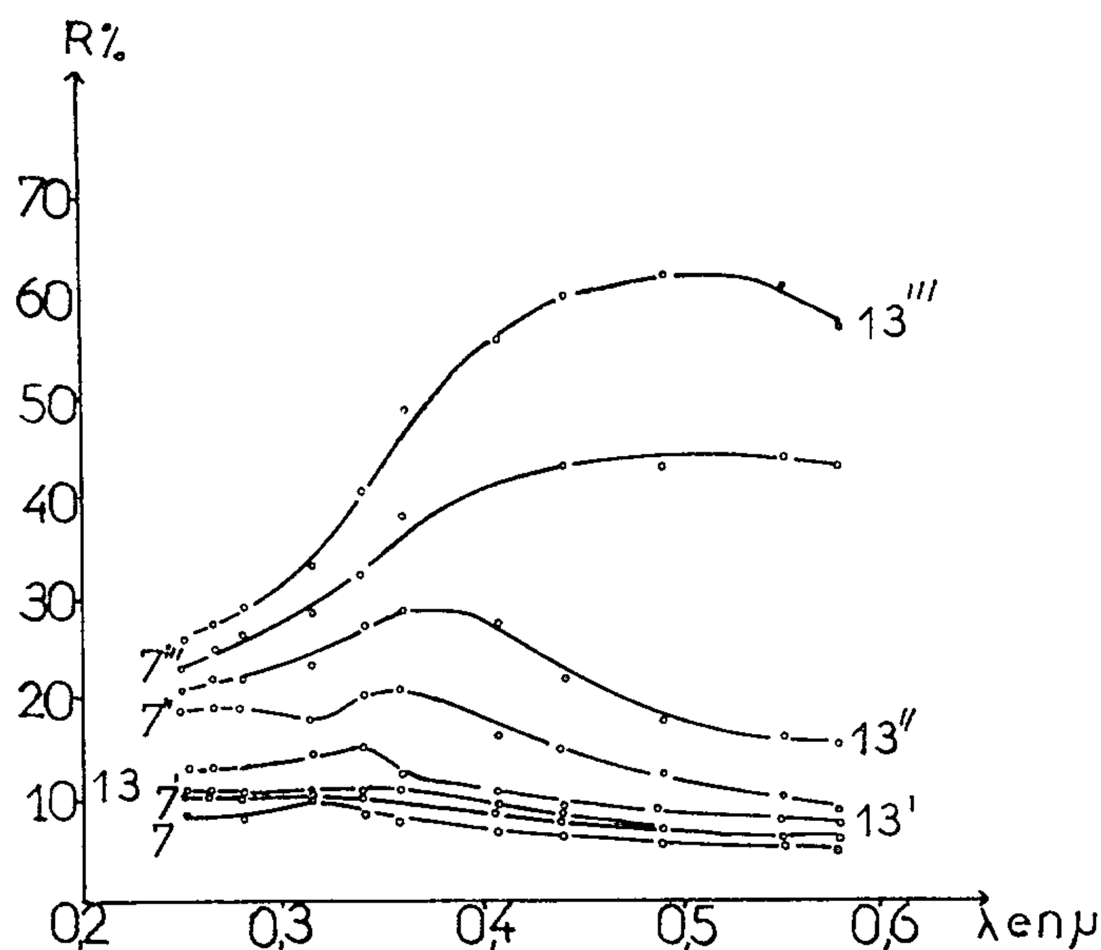


Fig. 1. — Variations, avec la longueur d'onde, de R.

Étude expérimentale. Résultats. — Le dispositif expérimental a déjà été décrit [(4), (5)]. Le thallium, spectroscopiquement pur, et débarrassé mécaniquement de son oxyde, était placé dans un creuset en molybdène.

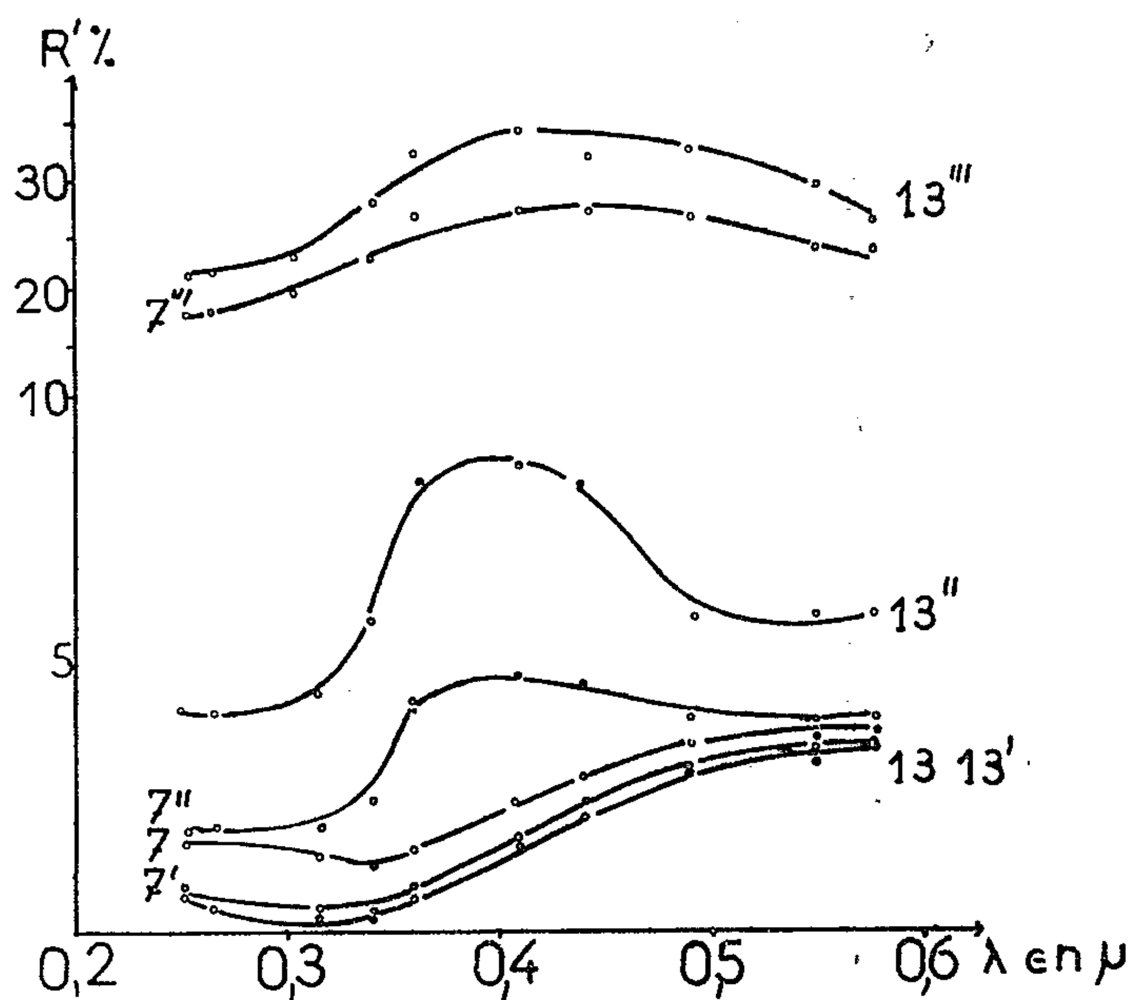


Fig. 2. — Variations, avec la longueur d'onde, de R'.

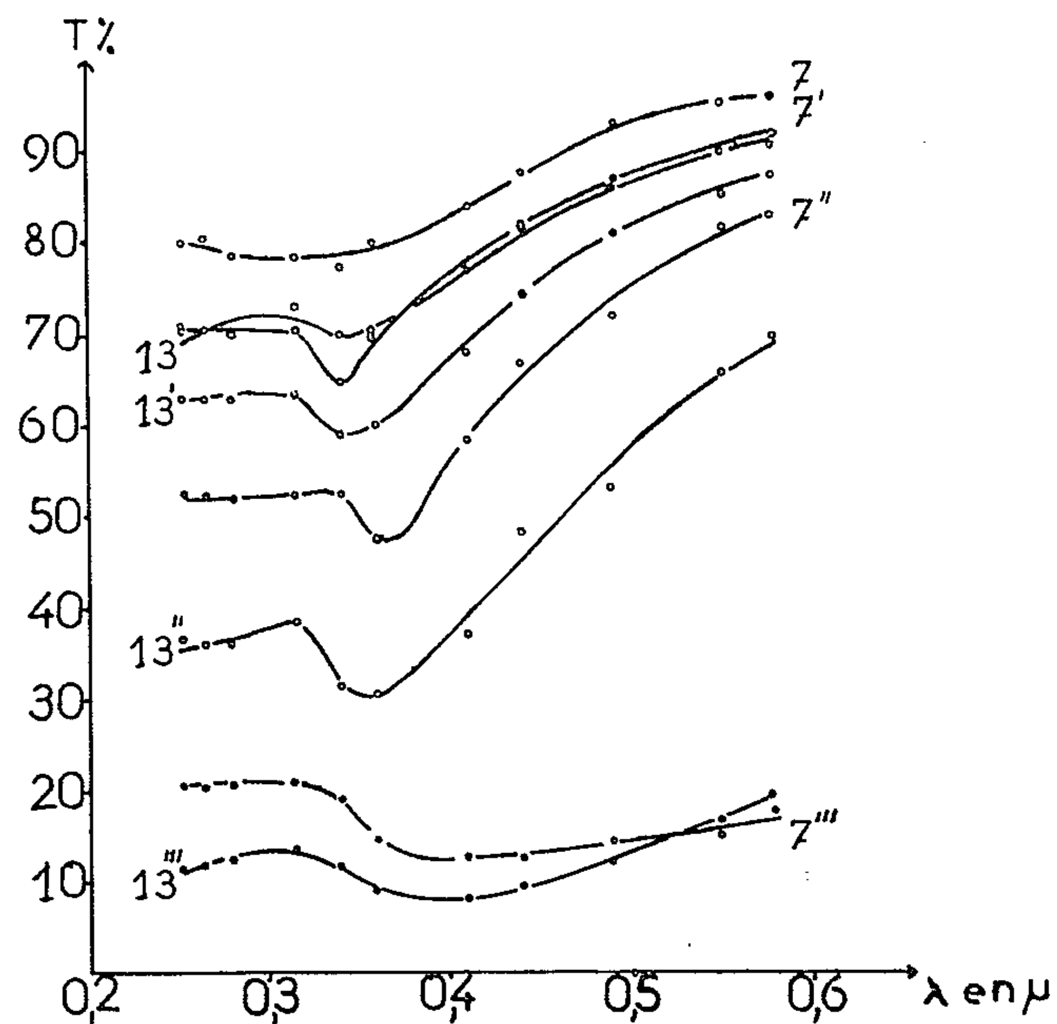


Fig. 3. — Variations, avec la longueur d'onde, de T.

Afin d'éviter le dépôt d'impuretés, le thallium était porté à une température supérieure à sa température de fusion pendant 2 mn avant chaque projection; un écran, disposé entre le creuset et le support en quartz protégeait

ce dernier. Un disque, genre disque de Talbot, permettait d'obtenir simultanément quatre couches d'épaisseurs différentes.

Nous avons constaté, comme J. Trompette que, sous vide, les variations, en fonction du temps, des facteurs de réflexion R, R′ et de la transmission T des couches, sont faibles, de l'ordre de 1 à 2 % en 1 h.

Sur les figures 1 et 2 sont représentées les variations, en fonction de la longueur d'onde, de R et R′, pour différentes couches, dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant. Dans ce tableau figurent les vitesses de projection en angströms par seconde et les épaisseurs déterminées par pesée, en millimicrons. Les couches qui portent le même numéro ont été obtenues simultanément.

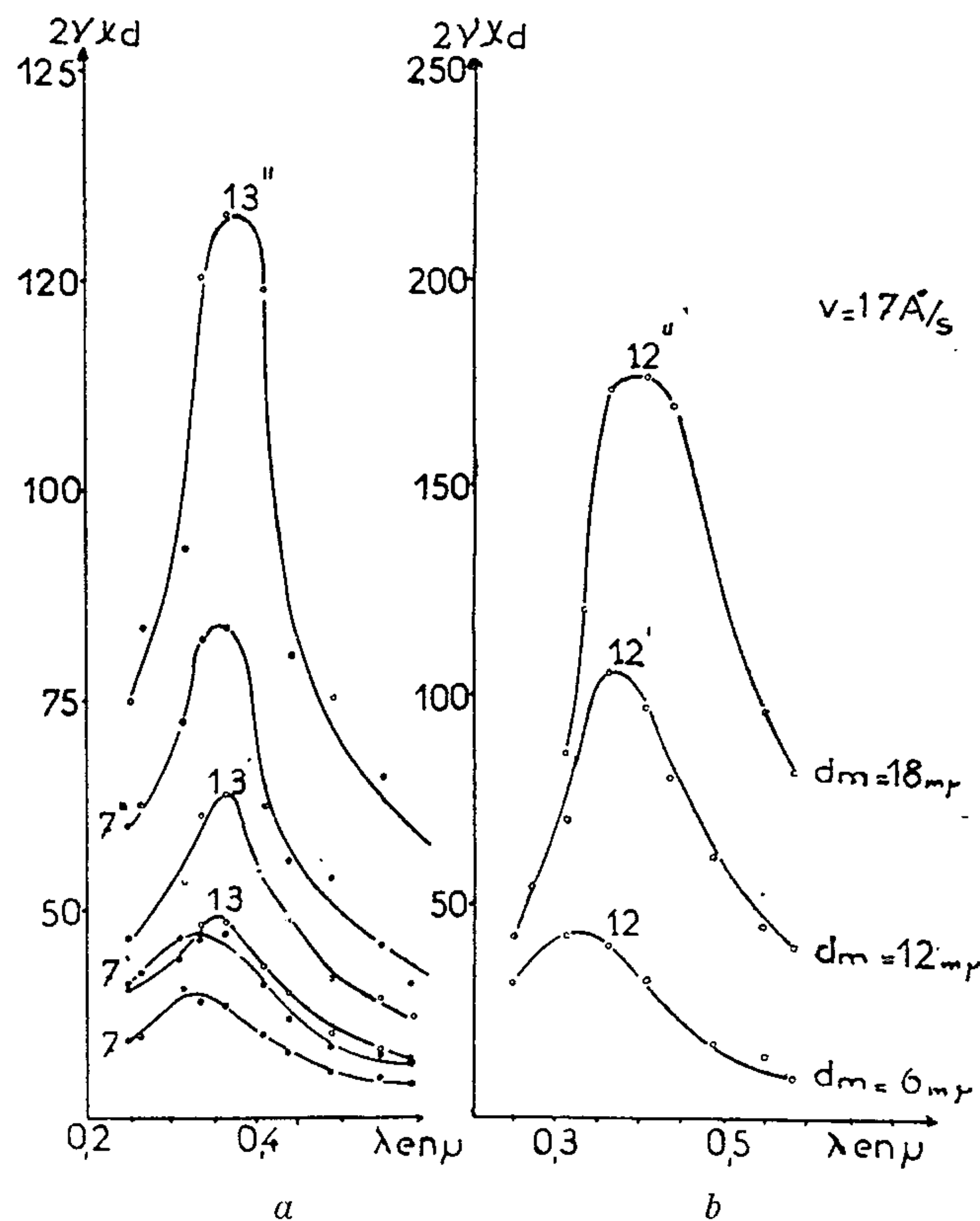


Fig. 4. — Variations, avec la longueur d'onde, de $2\nu\chi d$.

	N° de la couche.							
	7.	7′.	7″.	7‴.	13.	13′.	13″.	13‴.
d (mμ)	2.6	5.2	10.4	20	5	10	15	30
v (Å/s)	4	4	4	4	2	2	2	2

La figure 3 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, de la transmission T pour ces mêmes couches. Nous avons déduit de ces mesures, la partie imaginaire du déplacement électrique produit par la

couche $2\nu\varkappa d$ (ν est l'indice de réfraction de la couche, $\varkappa$ son indice d'extinction et d son épaisseur) à l'aide de la relation

$$2\nu\varkappa d = \frac{\lambda}{2\pi}\frac{n}{n-1}\frac{R-R'}{T},$$

où n est l'indice du support. La figure 4 *a* représente les variations de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde pour ces mêmes couches et la figure 4 *b* les variations de cette même grandeur pour des couches préparées avec une vitesse de projection de 17 Å/s.

Conclusion. — 1. Les courbes montrent que T passe par un minimum et que, dans la majorité des cas, R et R′ passent par un maximum. Ces extrémums se déplacent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches croît.

2. Les figures 4 *a* et 4 *b* montrent la présence, dans le proche ultra-violet, d'une bande d'absorption dont le maximum semble se déplacer vers les grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur des couches augmente. Nous avons constaté, à plusieurs reprises déjà, un tel déplacement pour d'autres métaux pris en couches minces et il est tentant de supposer que ce phénomène est général.

Comme les propriétés optiques du thallium, pris à l'état massif, ne sont pas connues, il n'est pas possible de dire si une telle bande est de type anormal, comme celle qu'on rencontre dans les couches minces de cuivre (6) par exemple, ou non.

3. Signalons, enfin, que les couches épaisses (jusqu'à 200 mμ d'épaisseur) avaient un aspect bien métallique et possédaient des facteurs de réflexion très élevés. Exposées à l'air, elles devenaient transparentes en quelques heures, alors que des couches de faible épaisseur le devenaient immédiatement.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. Trompette, *Thèse*, Marseille, 1960 et *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 915.
(2) J. Trompette et G. Rasigni, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2244.
(3) R. Suhrmann et G. Barth, *Z. Physik*, 103, 1936, p. 133.
(4) J. Richard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1093.
(5) C. Wesolowska et J. Richard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2533.
(6) J. Richard et S. Varenne, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1726.

(*Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évolution sous vide des couches minces de calcium.* Note (*) de MM. **André Carlan** et **Bernard Robrieux**, présentée par M. Jean Laval.

Étude des variations, en fonction du temps, des facteurs de réflexion côté vide R, côté support R′ et de la transmission T, en incidence normale, pour les couches minces de calcium. Cette étude a été faite dans le vide qui a servi à les préparer, pour une même longueur d'onde : $\lambda = 5\,500$ Å, et une même vitesse de projection.

1. *Introduction.* — Le calcium en couches minces n'a pratiquement pas été étudié. O'Bryan [1] a donné des résultats pour des couches relativement épaisses et pour plusieurs longueurs d'onde. Richard [2] a étudié l'absorption des couches minces de calcium en fonction de la longueur d'onde. L'évolution de ces couches sous vide ne semble pas avoir été étudiée et l'épaisseur du dépôt n'est pas précisée.

La connaissance de cette évolution nous paraît très intéressante pour une étude ultérieure des propriétés optiques de ce métal.

2. *Montage optique.* — Les déterminations de R, R′ et T sont faites à partir de mesures de flux lumineux (*fig.* 1). Le passage de la détermination de R à celles de R′ ou de T est effectué par le déplacement des écrans (1), (2), (3). Le réglage initial est délicat mais il donne une grande rapidité des mesures, puisqu'il n'y a pas de réglage optique à faire pour passer des mesures de R à celles de T ou de R′.

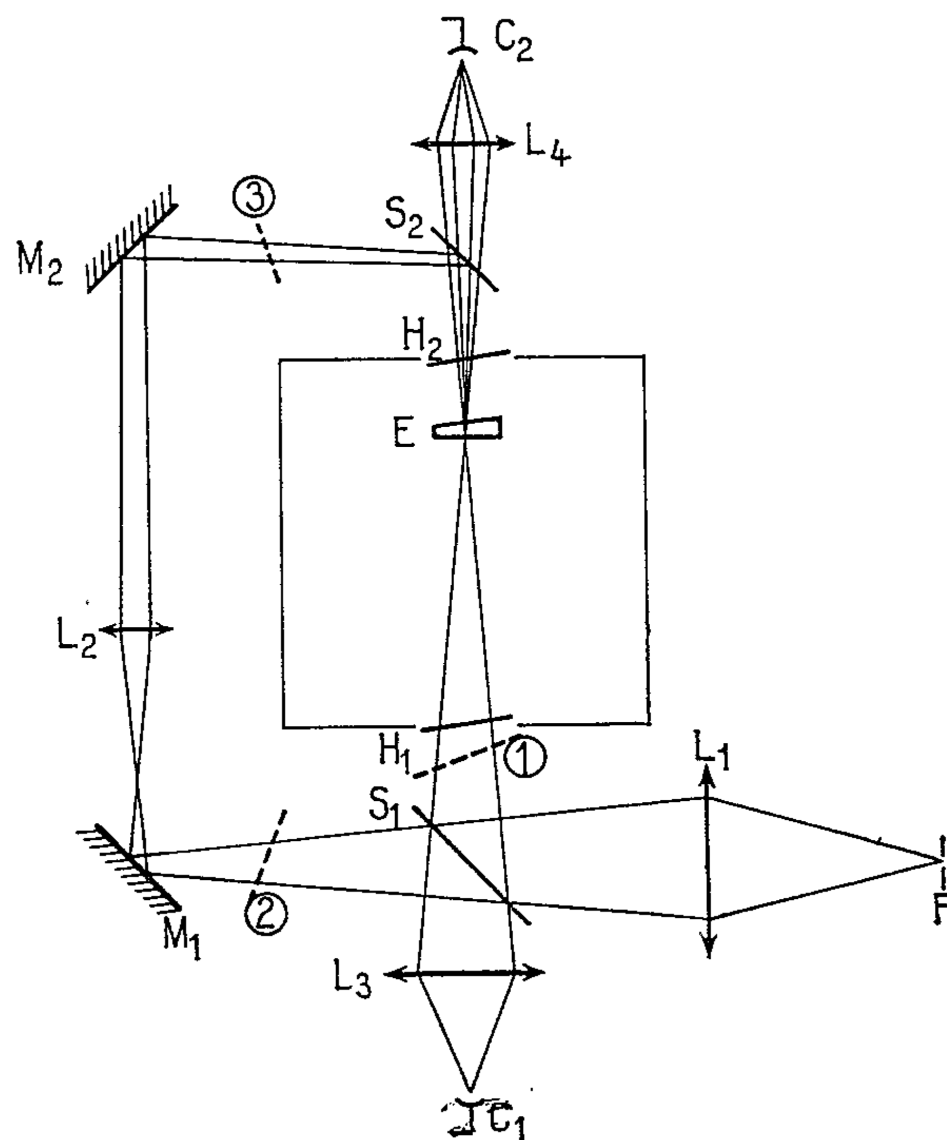


Fig. 1. — Montage optique.

Pour les couches épaisses ce montage permet, en retirant les trois écrans, de mesurer simultanément R et R′ puisque T est négligeable. Pour toutes les couches, on peut mesurer simultanément R et T.

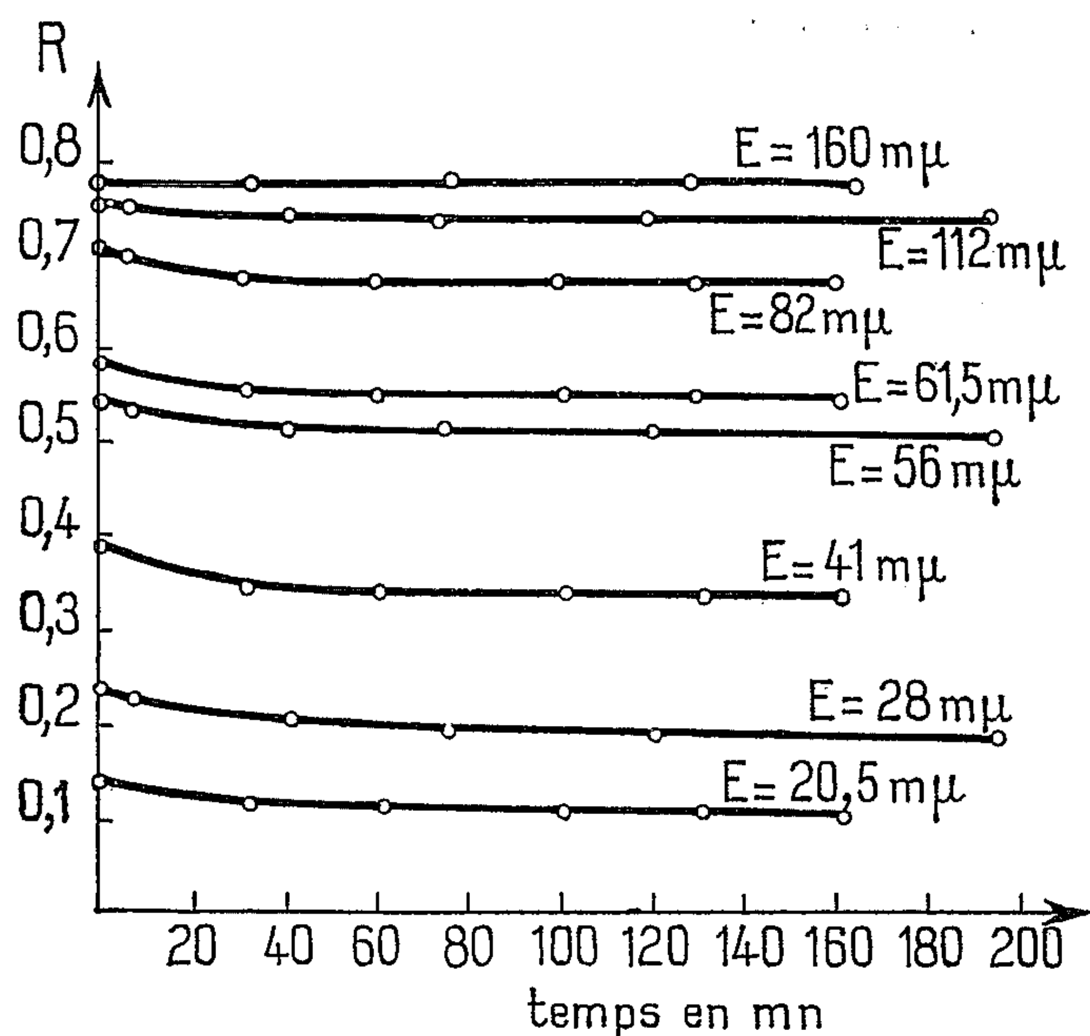


Fig. 2. — Variations de R en fonction du temps.

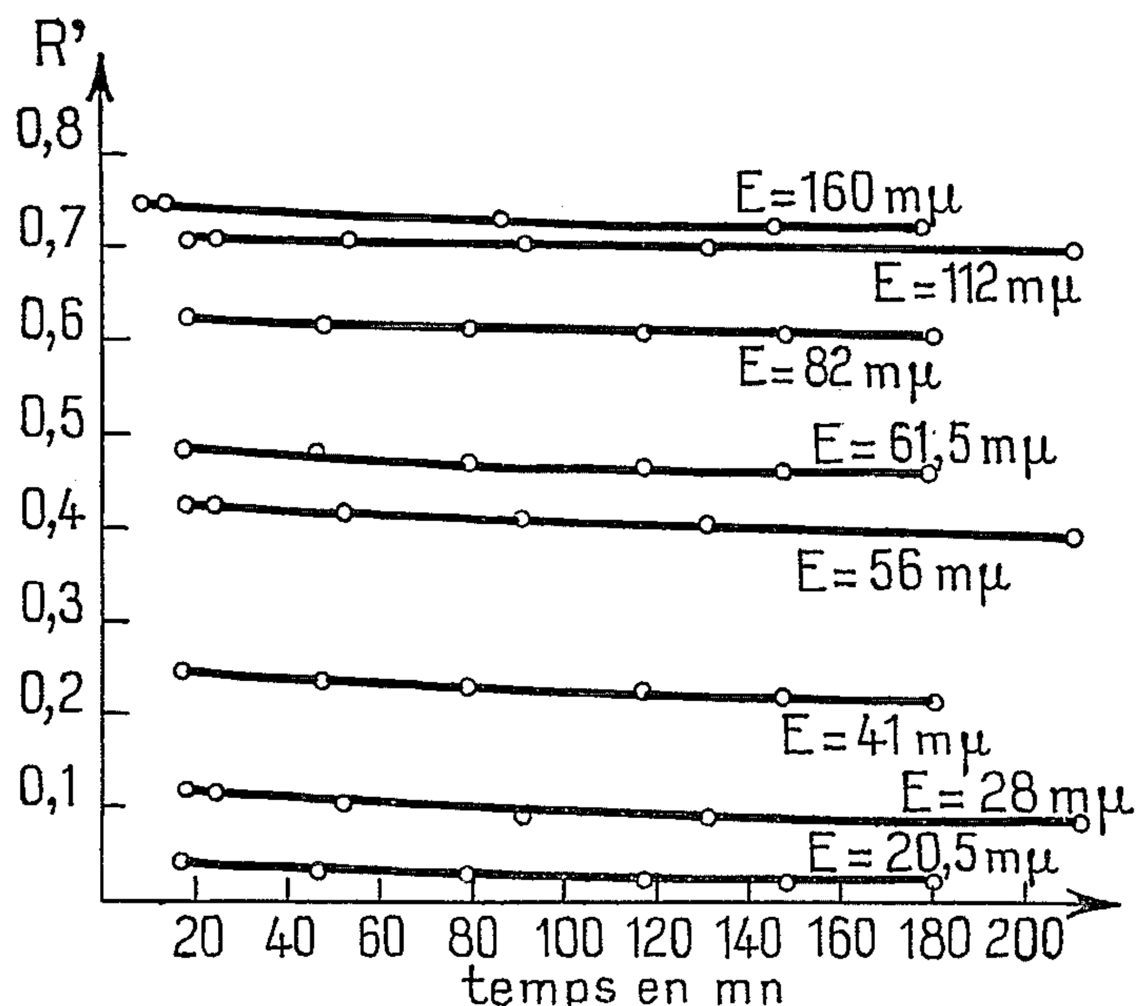


Fig. 3. — Variations de R′ en fonction du temps.

3. *Préparation des couches.* — Les couches de calcium sont obtenues par évaporation sous vide du métal déposé dans un creuset de molybdène. Un disque de Talbot permet d'obtenir un groupe de quatre couches dont les épaisseurs croissent en progression arithmétique.

La pression régnant dans l'enceinte est voisine de 10^{-5} torr. La vitesse de projection est gardée constante pendant l'évaporation. Elle est sensiblement identique pour chacune des couches, à savoir 4 à 6 mμ/s. L'enceinte contient une coupelle de P_2O_5 qui permet d'absorber la vapeur d'eau.

4. *Mesures*. — Les mesures ont été faites durant 5 h et poursuivies pendant 36 h pour un groupe de quatre couches qui donnait, durant les cinq premières heures, des résultats en accord avec ceux des autres groupes.

Le début des mesures, qui a lieu 15 mn environ après la fin de la projection, est pris pour origine des temps sur les courbes représentant

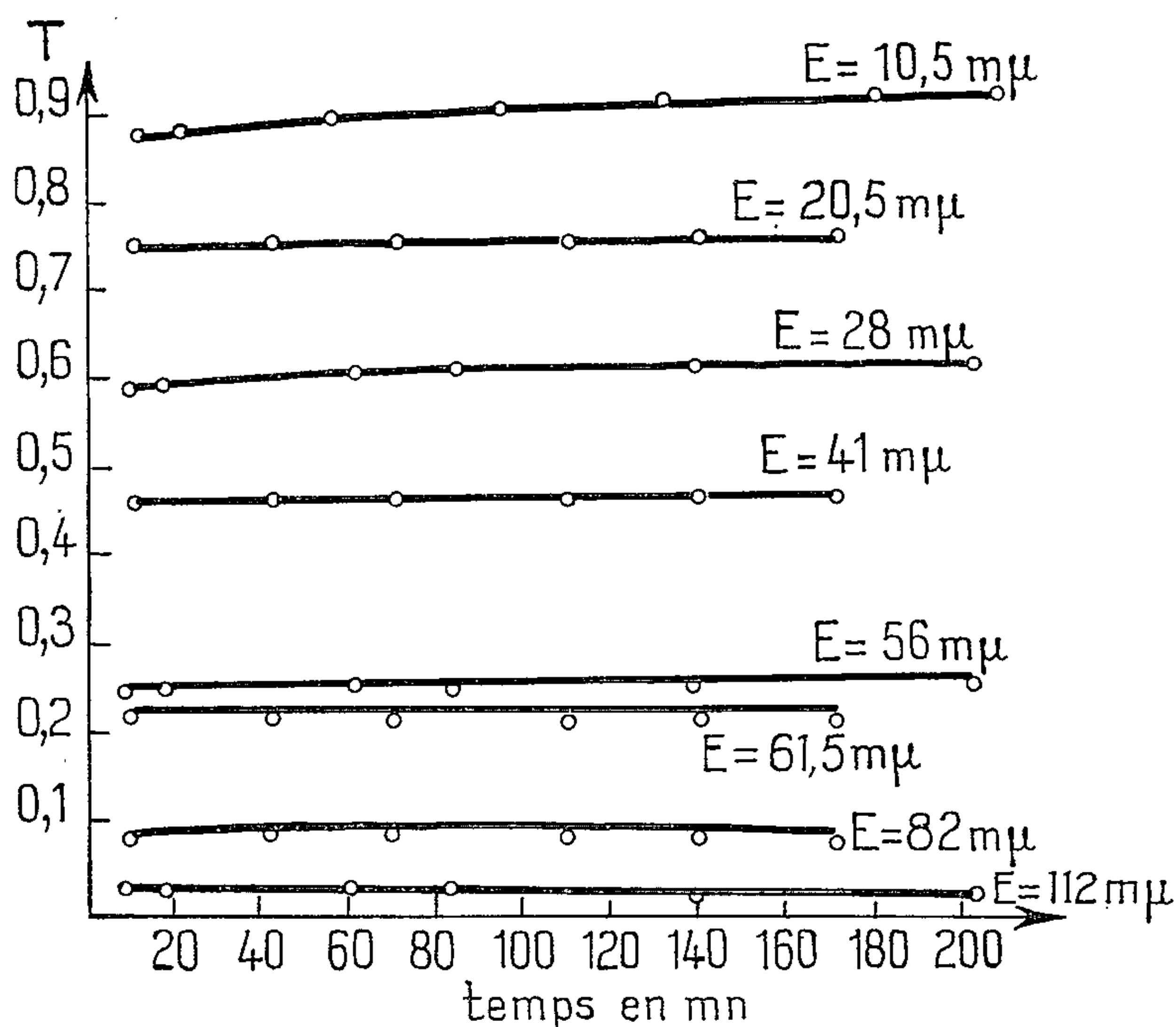


Fig. 4. — Variations de T en fonction du temps.

l'évolution. Nous donnerons les résultats pour des épaisseurs, déterminées par une méthode de pesée, allant jusqu'à 160 mμ. Ces épaisseurs représentent plus des repères que des données précises.

Les variations relatives de R, R′ et T sont plus importantes au début des mesures qu'après plusieurs heures pour toutes les épaisseurs (*fig.* 2, 3 et 4). Pour une même épaisseur, R diminue plus rapidement que R′ pendant le même intervalle de temps.

La transmission croît au cours du temps d'autant plus rapidement que la couche est plus mince.

Nous avons suivi l'évolution des couches les plus épaisses dès la fin de la projection, en mesurant simultanément R et R′, la transmission étant négligeable : R et R′ commencent par croître, passent par un maximum pour décroître ensuite.

Des mesures simultanées de R et de T, dès la fin de la projection, ont montré que T croît sans cesse, alors que R présente les variations déjà indiquées.

Les mesures poursuivies durant 36 h ont montré que R et R′ continuent à décroître et que T continue à croître très lentement.

Conclusion. — Les variations importantes au début des mesures semblent montrer qu'il y a organisation des cristaux et début d'oxydation. La lente augmentation de T, d'autant plus lente que la couche est plus épaisse, fait penser à une lente altération du dépôt de calcium.

Pour une étude des propriétés optiques des couches de calcium, il y aura donc intérêt à faire les mesures après l'organisation de la couche, très rapidement, et dans le meilleur vide possible.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) O'Bryan, *J. Opt. Soc. Amer.*, 26, 1936, p. 122.

(2) J. Richard, *Ann. Phys.* (sous presse).

(Laboratoire d'Electrotechnique de la Faculté des Sciences de Marseille.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude optique à 77° K de monocristaux de fluorure de lithium irradiés aux neutrons thermiques à la même température.* Note (*) de M. **Yves Farge** et Mme **Marianne Lambert**, présentée par M. Jean Wyart.

L'irradiation du fluorure de lithium aux neutrons à basse température fait apparaître en plus des bandes connues, une bande d'absorption spécifique, bien définie, correspondant à une longueur d'onde de 5 500 Å, et ceci à partir d'une dose minimale de 10^{16} neutrons/cm². Une interprétation est proposée, attribuant cette bande d'absorption à l'interstitiel lithium.

Les rayons X et γ ont un effet surtout ionisant et ne permettent de déplacer que peu d'atomes : ions négatifs par effet Varley. Par contre, des particules chargées ou non, de grande énergie, permettent de créer à la fois des interstitiels positifs et négatifs. Dans le cas du fluorure de lithium, les neutrons thermiques (réaction $^{6}\text{Li}(n, \alpha)^{3}\text{H}$) doivent introduire des défauts ponctuels qu'on ne peut créer avec des rayonnements ionisants.

D'autre part, l'irradiation à basse température a pour intérêt, par rapport à celle à la température ambiante, de permettre l'observation de centres simples instables à une température plus élevée [centres de type V (1)] et en particulier d'empêcher la formation de centres complexes, même si l'irradiation est assez forte pour créer un grand nombre de défauts ponctuels.

Mais évidemment, pour être profitable, l'étude des cristaux, irradiés aux neutrons à basse température, doit se faire également à basse température sans que le cristal ait été réchauffé involontairement. Pour notre étude, nous avons donc mis au point un cryostat (2) dans lequel les cristaux sont d'abord transférés sans aucun réchauffement et qui permet ensuite d'effectuer des mesures d'absorption optique entre 77° K et l'ambiante.

Nos échantillons étaient des cristaux de LiF de provenance Harshaw. (Il est intéressant de le préciser car les effets d'irradiation dépendent souvent d'impuretés incontrôlables.) Ces cristaux ont été irradiés dans l'azote liquide dans les réacteurs EL 2 et *Triton*.

La figure 1 montre les spectres d'absorption obtenus immédiatement après irradiation et avant tout recuit pour différentes doses de neutrons. On y voit un certain nombre de bandes connues. Dans le cas de la dose la plus faible, la bande F (2 500 Å) est déjà trop importante pour être mesurée, c'est pourquoi nous ne faisons figurer que les parties des spectres correspondant à des longueurs d'ondes comprises entre 2 500 et 10 000 Å. La bande à 4 500 Å correspondant aux centres M ne donne lieu qu'à une bosse sur la courbe *a* mais son intensité croît ensuite très vite avec la dose (courbes *b* et *c*). Entre 2 500 et 4 000 Å apparaît une absorption qui a

été attribuée à des centres de type V ([3]). En dehors de ces bandes d'absorption connues, il en apparaît une autre, bien définie, correspondant à une longueur d'onde de 5 500 Å. Elle n'est visible qu'à partir de la dose de 10^{16} neutrons/cm^2 et n'a jamais été signalée jusqu'à présent [elle ne figure pas dans le tableau établi par C. D. Clark ([4])].

Les figures suivantes montrent les effets de recuit sur différents échantillons, l'absorption optique des cristaux recuits étant toujours mesurée à 77°K. Le grand nombre de centres F nous a empêchés de suivre leur

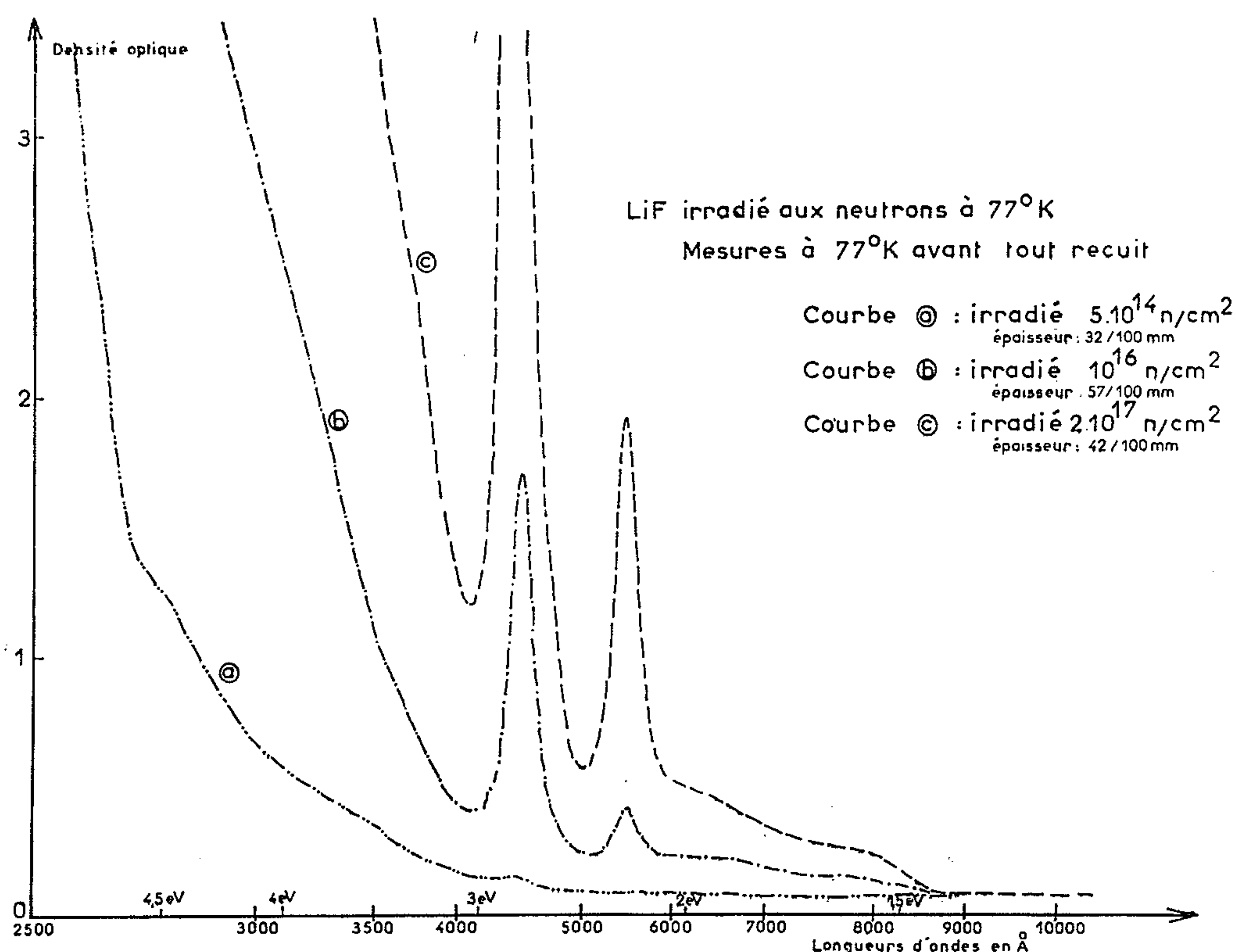


Fig. 1.

évolution. La figure 2 montre le comportement des centres M : comme cela a déjà pu être observé ([3]), le nombre de ces centres croît lorsque le cristal est chauffé au-dessus de — 50°C; en même temps apparaît à 6 200 Å une autre bande d'absorption, la bande F'. On peut voir aussi que l'absorption entre 2 500 et 4 000 Å disparaît par recuit entre 77°K et l'ambiante, comme les centres V.

La bande à 5 500 Å évolue peu par recuit (*fig.* 3). La croissance apparente qu'on observe à partir de — 25°C est due à l'apparition d'un ensemble de bandes qui se superposent à la bande primitive; le spectre d'absorption devient alors très complexe et il est difficile de déterminer à quelle température cette bande disparaît : probablement entre 100 et 150°C en même temps que disparaît le complexe des bandes dans lequel elle est noyée.

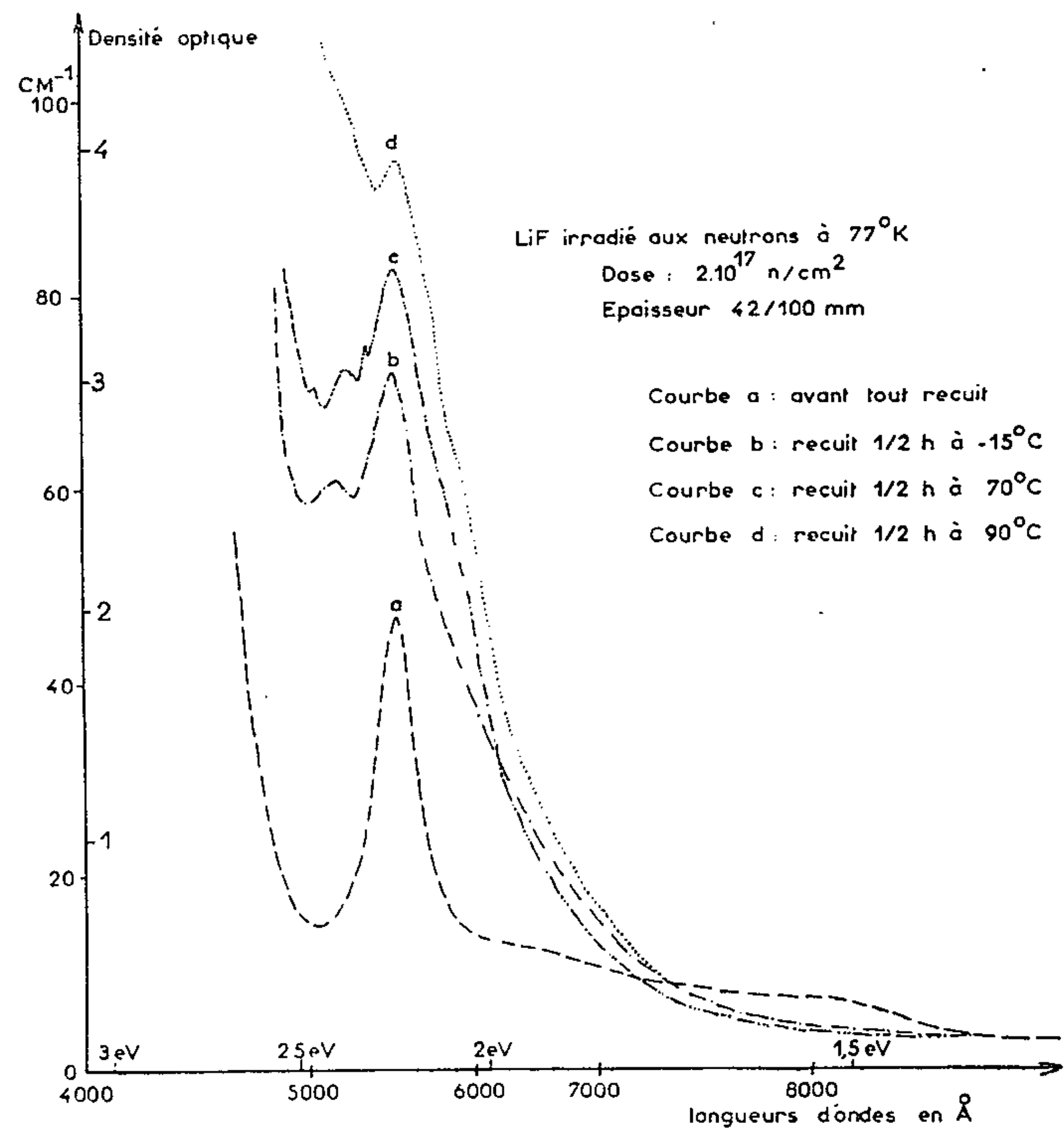


Fig. 2.

En attendant que des études optiques plus poussées et des expériences de résonance paramagnétique électronique nous aient donné des renseignements complémentaires, nous pouvons avancer deux interprétations

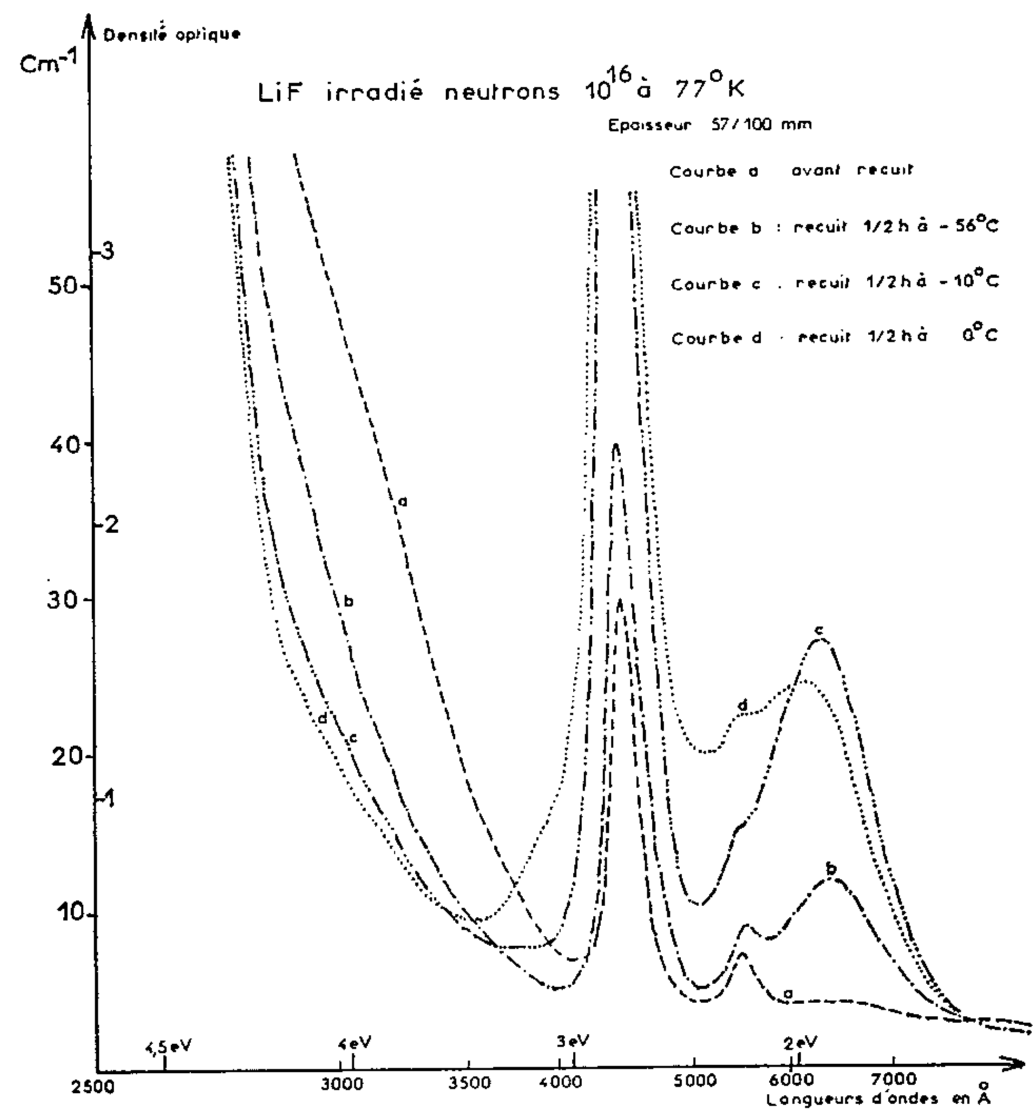


Fig. 3.

pour le défaut responsable de la bande à 5 500 Å. La première consiste à dire que ce défaut est lié aux impuretés introduites par fission, la seconde que ce défaut est un interstitiel lithium. Cette seconde hypothèse est la plus probable. En effet, la bande d'absorption existe dès l'irradiation à basse température, le centre qui lui donne naissance est donc un défaut ponctuel. Parmi les défauts ponctuels, un certain nombre ont déjà été identifiés [F et V_F pour les lacunes de fluor et de lithium, H pour l'interstitiel fluor ([4])] de telle sorte qu'un des seuls défauts ponctuels non observés est l'interstitiel lithium, centre qui a toute chance d'être créé par irradiation aux neutrons. Cette interprétation se trouve appuyée par l'étude des cristaux recuits : le défaut disparaît pour une température comprise entre 100 et 150°C; or nous savons, d'après des études faites aux rayons X ([5]), que c'est dans ce domaine de température que les atomes interstitiels de lithium deviennent mobiles et commencent à s'assembler en plaquettes parallèles aux plans (100) ([6]).

Il est intéressant de comparer le nombre de centres formés au nombre de fissions et au nombre d'atomes déplacés prévu par la théorie ([7]). Nous avons, pour cela, utilisé la formule de Smakula en prenant une force d'oscillateur égale à 1. Les résultats sont les suivants :

Dose.	Épaisseur (mm).	Nombre de fissions par unité de volume.	Nombre d'atomes déplacés par unité de volume.	Nombre de centres par unité de volume.
10^{16}	57/100	$3,7.10^{16}$	$7,4.10^{19}$	8.10^{15}
2.10^{17}	42/100	$7,1.10^{17}$	$1,4.10^{21}$	8.10^{16}

Bien que la force d'oscillateur ne soit pas connue et que les doses de neutrons soient déterminées à un facteur 2 près, nous voyons que le nombre de ces centres est très petit par rapport au nombre d'atomes déplacés prévu. Si la bande à 5 500 Å est bien due à l'interstitiel lithium, cela sous-entend donc que le nombre d'ions lithium déplacé est très petit, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par rayons X sur des cristaux plus irradiés (3.10^{18} neutrons/cm² à 77°K) et recuits ([8]).

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) W. Kanzig, *J. Phys. Chem. Sol.*, 17, 1960, p. 88.
(2) Y. Farge, *Thèse de* 3e *Cycle*, Université de Paris, 1963.
(3) D. A. Wiegand et R. Smoluchowski, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1069.
(4) J. V. R. Kaufman et C. D. Clark, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1388.
(5) M. Lambert, *Thèse*, Université de Paris, 1958.
(6) M. Lambert et A. Guinier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1678.
(7) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid States Physics*, n° 2, 1956.
(8) R. Perret, *Thèse de* 3e *Cycle*, Université de Paris, 1963.

(*Laboratoire de Physique des Solides,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Bande de rotation* K = 0 *dans la désintégration du hafnium* 170. Note (*) de M[lle] **Jacqueline Tréherne**, MM. **Jacques Valentin** et **Jean-Marie Van Horenbeeck**, transmise par M. Francis Perrin.

On a mis en évidence une bande de rotation K = 0 dans les niveaux du noyau impair-impair de ^{170}Lu. Elle résulte du couplage du 71e proton de spin 7/2 + (404) et du 99e neutron de spin 7/2 + (633).

Dans les régions de grande déformation, on sait qu'une bande de rotation K = 0 présente des niveaux de spin pair et de spin impair (1). On sait également que l'ordre des niveaux est inversé. Ce fait a déjà été mis en évidence dans ^{166}Ho (2), ^{176}Ta (3) et ^{172}Lu (4).

Cètte bande de rotation K = 0 étant théoriquement prévisible dans les niveaux de ^{170}Lu, il a paru intéressant de la mettre en évidence expérimentalement.

^{170}Hf a été obtenu par irradiation d'oxyde de lutécium avec des protons de 65 MeV (réaction *p*, 6 *n*), suivie d'une extraction par chromatographie sur résine anionique (4). Les électrons ont été mesurés au moyen de spectromètres à 180° (champs de 72 et 178 gauss). Les spectres γ ont été obtenus à partir de sources séparées isotopiquement (5).

Parmi les quinze rayonnements γ obtenus, on peut relever les raies de 44,6, 120,3, 164,9 et 208,3 keV. Les intensités des raies de conversion interne sont données dans le tableau suivant :

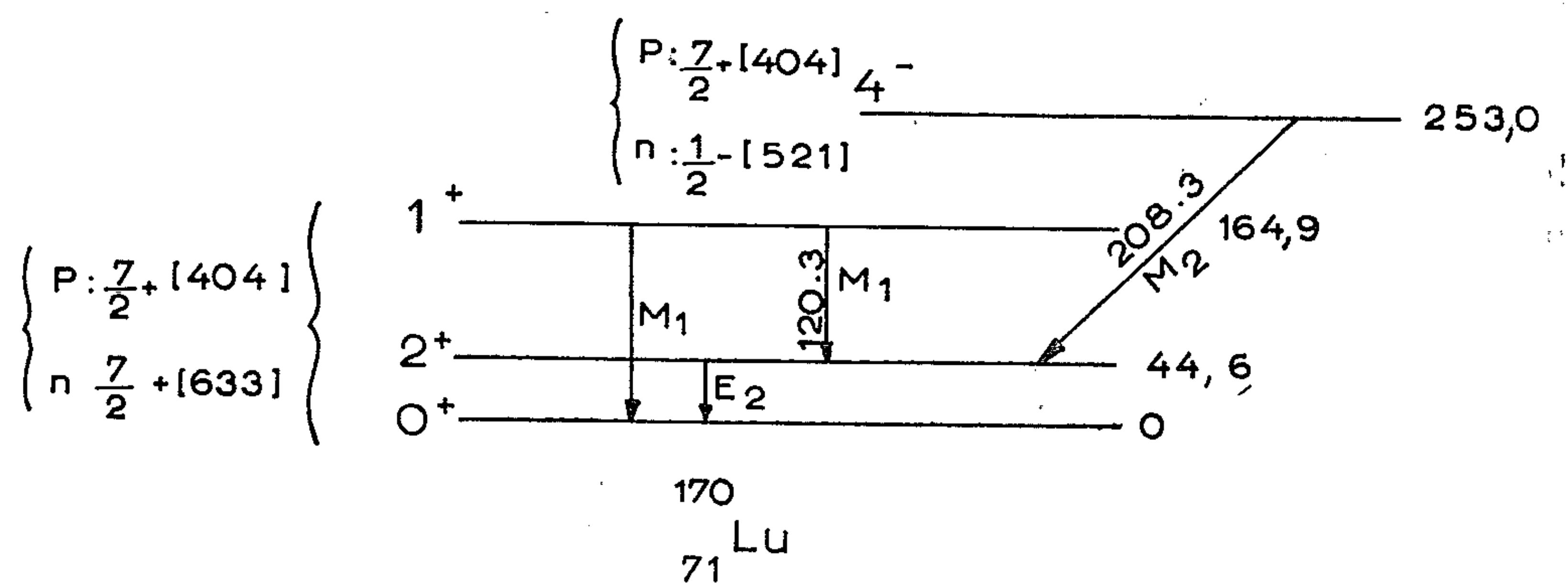
Énergie des électrons (keV).	Couche.	Énergie γ (keV).	Rapport des intensités expérimentales.	Rapport des intensités théoriques.	Multipolarité.
34,285	L_{II}	44,61			
35,358	L_{III}	44,61	L_{II}/L_{III} = 0,79	0,77	E_2
42,321	M_{II}	44,59			
42,586	M_{III}	44,61			
		44,6			
56,95	K	120,27			
109,51	L_I	120,38	K/L_I = 6,8	6,8	M_1
117,76	M_I	120,25			
		120,3			
101,57	K	164,89			
154,09	L_I	164,96	K/L_I = 6,1	5,9	M_1
	M_I	(a)			
		164,9			
145,04	K	208,36			
197,46	L_I	208,33	K/L_I = 5,25	5,5	M_2
	M_I	(b)			

(a) Raie mélangée à la raie K de 225,8 keV.

(b) Raie mélangée à la raie K de 269,3 keV de ^{171}Lu (6).

Les multipolarités de ces transitions peuvent être déterminées sans ambiguïté par le rapport K/L_I ou par les rapports $L_I/L_{II}/L_{III}$.

D'après les règles de Gallagher ([7]) on prévoit pour état fondamental de ^{170}Lu, le spin 0^+, résultant du couplage $p[7/2+(404)\downarrow]$-$n[7/2+(633)\uparrow]$. On est donc amené à penser que le premier état excité a une énergie de 44,6 keV et un spin 2^+ (*fig.* 1). Les transitions de 120,3 et 164,9 keV étant des transitions M_1 pures, le second niveau excité a le spin 1^+ et une énergie de 164,9 keV, la transition de 120,3 keV reliant le niveau 1^+ au niveau 2^+. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que les raies γ de 120,3 et 164,9 keV ne sont pas en coïncidence. De plus, ce schéma est très semblable à celui de ^{172}Lu ([4]).



Le rapport théorique des probabilités de transition

$$\frac{B(M_1,\ 1\rightarrow 0)}{B(M_1,\ 1\rightarrow 2)}$$

ne fait intervenir que des coefficients de Clebsh-Gordan. D'après les règles d'Alaga ([8]), dans le cas d'une bande de rotation $K=0$, ce rapport est égal à

$$\frac{B(M_1,\ 1\rightarrow 0)}{B(M_1,\ 1\rightarrow 2)}=\frac{|\langle 1100\,|\,00\rangle|^2}{|\langle 1100\,|\,20\rangle|^2}=0,5.$$

Expérimentalement il est de l'ordre de 1,3. Mais aussi bien dans le cas de ^{172}Lu que dans le cas de ^{176}Ta, ce rapport expérimental est toujours plus élevé que le rapport théorique.

Un autre fait confirme cette identification des spins. L'étude des coïncidences γ-γ manifeste que la transition de 208,3 keV, qui est une transition M_2, n'est pas en coïncidence avec les raies de 120 et 164 keV. Cette transition aboutirait au niveau de 44,6 keV donnant ainsi un niveau à 253 keV, niveau de spin 4^- prévu par les règles de Gallagher pour le couplage $p[7/2+(404)\downarrow]$-$n[1/2-(521)\downarrow]$.

De ces résultats, on peut déduire la valeur expérimentale de $\hbar^2/2J$. Elle est égale à 7,4 keV. Si l'on tient compte des moments d'inertie des noyaux voisins, on devrait avoir

$$\frac{\hbar^2}{2\,J_{^{170}\text{Lu}}} = \frac{\hbar^2}{2\,\{J_{^{170}\text{Yb}} + (J_{^{167}\text{Er}} - J_{^{166}\text{Er}}) + (J_{^{175}\text{Lu}} - J_{^{174}\text{Yb}})\}} = 8{,}2\,\text{keV}.$$

Cette valeur calculée est assez proche de la valeur expérimentale.

Enfin, de la relation de Varshalovich ([9]) :

$$E_{\text{rot}} = B\,(-)^I + \frac{\hbar^2}{2J}\,I\,(I+1),$$

on déduit que B, élément de matrice de l'interaction résiduelle proton-neutron, a pour valeur $B = -74{,}84$ keV, ce qui est un ordre de grandeur normal.

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) D. A. VARSHALOVICH et L. K. PEKER, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fyz.*, 25, 1961, p. 274.
([2]) G. L. STRUBLE, N. SHELTON et R. K. SHELINE, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 58.
([3]) J. VALENTIN et A. SANTONI, *Nucl. Phys.*, 47, 1963, p. 303.
([4]) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, *Nucl. Phys.*, 31, 1962, p. 373.
([5]) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1961, p. 191.
([6]) J. VALENTIN, D. J. HOREN et J. M. HOLLANDER, résultats non publiés.
([7]) C. J. GALLAGHER et S. A. MOSZKOWSKI, *Phys. Rev.*, 3, 1958, p. 1282.
([8]) G. ALAGA, K. ALDER, A. BOHR et B. R. MOTTELSON, *Mat. Fyz. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 29, n° 9, 1955.
([9]) D. A. VARSHALOVICH, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fyz.*, 25, 1961, p. 76.

(*Laboratoire Joliot-Curie, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure des catalyseurs appelés « borure de nickel »*. Note (*) de MM. **Pierre Thonnart, Pierre Lenfant** et **Claude Legras**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une phase cristalline correspondant à un borure de nickel, peut être identifiée avec certitude par diffraction X dans le catalyseur dit « borure de nickel » après avoir soumis ce catalyseur à un traitement thermique dans les conditions précisées ci-dessous. Cette phase est le borure de nickel Ni_3B.

Au cours de ses travaux sur les hydrures de bore Schlesinger ([1]) a observé que les hydroborures alcalins réduisaient les sels de nickel en donnant un précipité très divisé contenant du nickel et du bore. Paul et coll. [([2]), ([3])] ont montré que ce produit présentait une activité catalytique intéressante dans les réactions d'hydrogénation de composés organiques.

L'analyse chimique du catalyseur donnant un atome de bore pour deux atomes de nickel, Schlesinger concluait à la présence d'un borure de nickel Ni_2B. C'est cette supposition qui a influé sur la dénomination du catalyseur appelé dans la littérature : catalyseur « borure de nickel ». Or, l'étude radiocristallographique du catalyseur entreprise par Tvedorski et Tupitziyn ([4]) et reprise par Kondrachev et Gladkova ([5]) n'a pas révélé la présence de borure de nickel Ni_2B dans le catalyseur.

Au cours de l'étude de quelques propriétés physicochimiques du catalyseur, nous avons observé, dans ce dernier, l'apparition d'une nouvelle phase à la suite de certains traitements thermiques. Les essais furent faits sur des produits préparés selon Paul ([2]) et séchés sous vide secondaire (10^{-5} mm de mercure) à température ambiante (20°C) pendant 24 h. Les traitements thermiques effectués sur 100 mg de produit sec consistaient en une montée de température à 450°C (vitesse : 3°C/mn) et un palier de 1 h à 450°C sous atmosphère d'argon ou d'hydrogène (300 mm de mercure) ou sous vide secondaire (10^{-5} mm de mercure). L'analyse radiocristallographique des produits étudiés nous a conduits aux résultats suivants.

Le catalyseur fraîchement préparé donne un diagramme Debye-Scherrer présentant trois anneaux larges et diffus correspondant respectivement à des distances inter-réticulaires de 4, 2 et 1,15 Å (*fig.* 1).

L'anneau ayant un maximum d'intensité correspondant à une distance inter-réticulaire de 2 Å est le plus intense et coïncide avec la raie (111) du nickel. L'anneau correspondant à une distance de 1,15 Å ne coïncide avec aucune raie du nickel. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kondrachev. L'anneau correspondant à une distance de 4 Å n'a pas été observé par cet auteur. Il ne nous a pas encore été possible de déceler son origine.

Le catalyseur ayant subi les traitements thermiques précités donne un diagramme Debye-Scherrer présentant un ensemble de raies attribuables à la présence d'une nouvelle phase et, dans certains cas, à la présence simultanée de faibles quantités de nickel (*fig.* 2). Nous avons identifié cette nouvelle phase comme étant le borure de nickel Ni_3B, en nous référant aux données cristallographiques de ce corps trouvées par Fruchart ([6]) et que nous rappelons :

Structure orthorhombique :

$$a = 4,392 \text{ Å}, \quad b = 5,223 \text{ Å}, \quad c = 6,615 \text{ Å}.$$

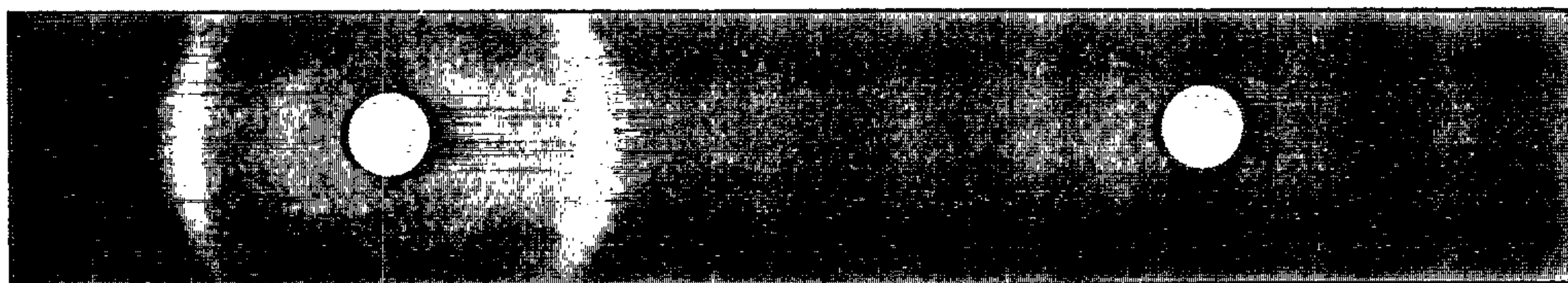


Fig. 1.

Afin de confirmer notre identification, nous avons préparé du borure de nickel Ni_3B dans des conditions analogues à celles de Fruchart, c'est-à-dire par chauffage à 900°C sous vide d'un mélange stœchiométrique de bore et de nickel. Les raies du diagramme Debye-Scherrer du borure de nickel Ni_3B, ainsi obtenu, sont en tout point identiques à celles de la nouvelle phase apparaissant dans les catalyseurs lors des traitements thermiques.

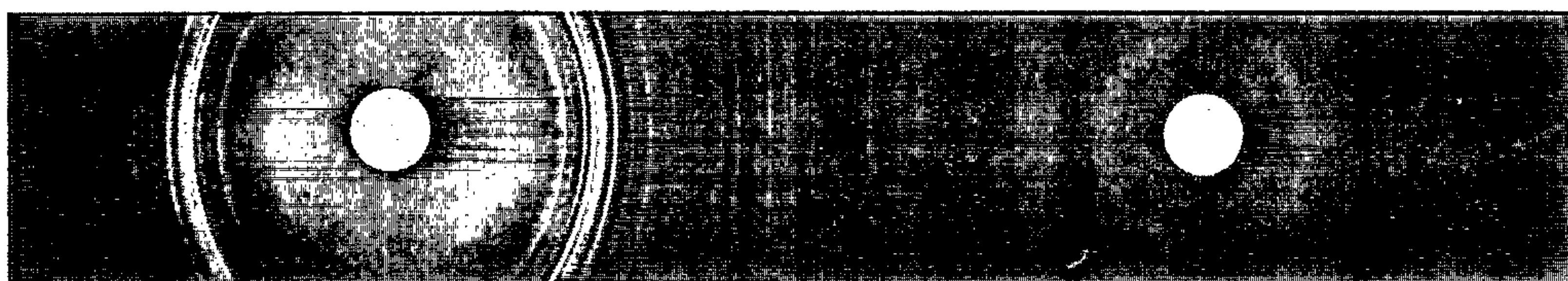


Fig. 2.

A la suite de son étude radiocristallographique Kondrachev concluait que le catalyseur se présentait comme un nickel dont l'extrême division était certainement due à l'inclusion du bore dans la maille du métal. La formation, dans le catalyseur, d'un borure de nickel Ni_3B dans les conditions données précédemment, semble confirmer la présence de bore réparti au hasard dans le nickel.

Il est possible que le bore, non seulement facilite la division du catalyseur comme le pense Kondrachev, mais également perturbe l'organisation structurale du nickel qui serait seulement amorcée comme le montre la présence de la raie (111).

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) H. I. SCHLESINGER et H. C. BROWN, U. S. P. n° 2.461.661, 1949.

(2) R. PAUL, P. BUISSON et N. JOSEPH, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 6279.

(3) R. PAUL, P. BUISSON et N. JOSEPH, *Ind. Ing. Chem.*, 44, 1952, p. 1006.

(4) I. P. TVEDORSKY et I. F. TUPITZIYN, *Akad Nauk S. S. S. R.*, 9, 1956, p. 84.

(5) D. KONDRACHEV et V. F. GLADKOVA, *Trudy Gosudarst. Inst. Priklad Khim.*, 46, 1960, p. 268.

(6) R. FRUCHART, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1247.

(*Laboratoires d'Électrochimie,*
Centre de Recherches de la C. G. E., Marcoussis, Seine-et-Oise.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination de l'énergie libre, de la constante de dissociation des radicaux* CN, CH, NH *et de l'enthalpie du radical* CN. Note de M. **Albert Bouvier**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude théorique de la température de la flamme cyanogène-oxygène nécessite la connaissance de la constante de dissociation des radicaux CN, CH et NH et la valeur de l'enthalpie du radical CN pour différentes températures (1).

L'énergie libre F^0 et la constante de dissociation K peuvent être calculées, à partir des fonctions de partition, à l'aide des formules [(2), (3)] :

$$-\frac{F^0-E_0^0}{T}=2,2877_4\,(2\log Q_{\text{int}}+5\log T+3\log M)-7,2836_2,$$

$$-R\log K=\frac{\Delta F}{T}=\frac{\Delta E_0^0}{T}+\Delta\left(\frac{F^0-E_0^0}{T}\right),$$

dans lesquelles T désigne la température absolue; E_0^0 l'énergie pour T = o, Q_{int} la fonction de partition interne et R la constante des gaz parfaits.

Ainsi, la connaissance de l'énergie moléculaire totale à o°K permet de déduire la constante de dissociation pour diverses températures si les valeurs de la fonction $(F^0-E_0^0)$ sont connues.

1. *Calcul de l'énergie libre, de la constante de dissociation et de l'enthalpie du radical* CN. — Le niveau fondamental de CN étant un état $^2\Sigma$, la fonction de partition électronique est $Q_E = 2$. Lorsque les températures sont supérieures à 3 000° K, il faut faire intervenir le niveau $^2\Pi$; bien que son influence soit faible, elle devient sensible à partir de 2 500° K. Pour l'état $^2\Pi$, on peut écrire, en tenant compte de la dégénérescence Λ :

$$Q_E=4\exp\left(-\frac{\Delta\nu_0 hc}{kT}\right),$$

où $\Delta\nu_0$ est le terme électronique.

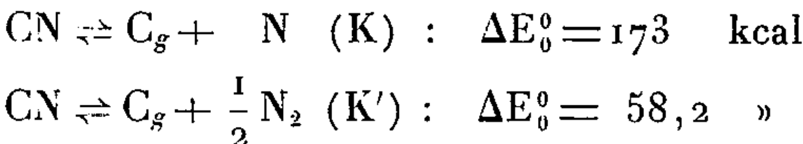
Aux températures envisagées, l'état $B^2\Sigma$ ne joue aucun rôle; il ne faut donc considérer que les états $X^2\Sigma$ et $A^2\Pi$. On fait la somme des fonctions de partition totale pour les deux niveaux et l'on en déduit facilement l'expression de l'énergie libre de CN.

La fonction de partition interne de CN est donnée par la formule

$$Q_{\text{int}}=\frac{2kT}{hc}\left[\frac{1}{B_1}\,\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\omega_1 hc}{kT}\right)}+\frac{2}{B_2}\,\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\omega_2 hc}{kT}\right)}\exp\left(-\frac{\Delta\nu_0 hc}{kT}\right)\right],$$

dans laquelle les constantes B_1 et ω_1 se rapportent à l'état $^2\Sigma$, B_2 et ω_2 à l'état $^2\Pi$, et $\Delta\nu_0$ représente l'écart entre ces deux états. Cette formule

permet d'obtenir (4) l'énergie libre de CN et les constantes d'équilibre des équations :



$$CN \rightleftharpoons C_g + N \quad (K) : \quad \Delta E_0^0 = 173 \text{ kcal}$$
$$CN \rightleftharpoons C_g + \frac{1}{2} N_2 \quad (K') : \quad \Delta E_0^0 = 58,2 \text{ »}$$

car les énergies libres de C_g, N et N_2 sont connues (5). Quant à l'enthalpie H^0, elle est donnée par l'expression

$$H^0 = E_0^0 + \frac{5}{2} RT + RT^2 d\left(\frac{\log Q_{int}}{dT}\right).$$

Le dernier terme du deuxième membre se calcule aisément à partir de l'expression de Q_{int}.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

T (°K).	$-\frac{F^0 - E_0^0}{T}$ (kcal/mole/°K).	K.	K'.	$H^0 - E_0^0$ (kcal/mole).
1 000	50,010	$9,0.10^{-33}$	$9,02.10^{-11}$	$7,27_3$
1 500	52,978	$4,6.10^{-20}$	$1,35.10^{-6}$	$11,31_1$
2 000	55,217	$1,7.10^{-13}$	$3,41.10^{-4}$	$15,56_0$
2 500	56,981	$1,3.10^{-9}$	$7,16.10^{-3}$	$20,01_2$
3 000	58,484	$5,1.10^{-7}$	$5,43.10^{-2}$	$24,74_0$
3 500	59,793	$3,6.10^{-5}$	$2,30.10^{-1}$	$29,62_3$
4 000	60,957	$8,9.10^{-4}$	$6,76.10^{-1}$	$34,56_4$
4 500	62,007	$1,0.10^{-2}$	1,48	$40,17_4$
5 000	62,968	$7,5.10^{-2}$	3,58	$45,13_8$

2. *Étude de l'énergie libre et de la constante de dissociation du radical* NH. — Puisque l'état fondamental de la molécule NH est un niveau $^3\Sigma$, on a, cette fois $Q_E = 3$. Il faut cependant tenir compte du niveau $^1\Delta$ (6) aux températures supérieures à 2 000° K, car l'écart ($^1\Delta - {}^3\Sigma$) vaut 9 591 cm^{-1}. Quant aux états supérieurs, dont l'énergie est beaucoup plus élevée, ils n'interviennent pratiquement pas. On a rassemblé dans le tableau II les valeurs de l'énergie libre de NH et de la constante d'équilibre de la réaction



$$NH \rightleftharpoons N + H : \quad \Delta E_0^0 = 85 \text{ kcal} \quad (7),$$

pour les températures comprises entre 1000 et 5 000° K.

TABLEAU II.

T (°K).	$-\frac{F^0 - E_0^0}{T}$ (kcal/mole/°K).	K.
1 000	39,342	$1,86.10^{-13}$
1 500	42,092	$5,50.10^{-7}$
2 000	43,991	$1,12.10^{-3}$
2 500	45,453	$1,17.10^{-1}$
3 000	46,668	0,27
3 500	47,722	2,69
4 000	48,649	$1,51.10^{+2}$
4 500	49,493	$5,74.10^{+2}$
5 000	50,264	$1,70.10^{+3}$

3. *Étude de l'énergie libre et de la constante de dissociation du radical* CH. — Les deux états électroniques de CH qui entrent en jeu sont le niveau fondamental $^2\Pi$ et le premier état excité $^4\Sigma$. Les fonctions de partition électronique prennent respectivement les valeurs 4 pour l'état fondamental et $4 \exp [-(\Delta\nu_0 hc/kT)]$ pour le niveau voisin (8).

On a porté dans le tableau III les valeurs de l'énergie libre de CH et de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



$$CH \rightleftharpoons C + H : \quad \Delta E_0^0 = 80 \text{ kcal} \quad (^7).$$

TABLEAU III.

T (°K).	$-\frac{F^0 - E_0^0}{T}$ (kcal/mole/°K).	K.
1 000	45,631	$1,7 . 10^{-13}$
1 500	48,562	$2,0 . 10^{-7}$
2 000	50,566	$2,5 . 10^{-4}$
2 500	52,071	$2,03 . 10^{-2}$
3 000	53,245	$4,11 . 10^{-1}$
3 500	54,222	4,78
4 000	55,048	$2,03 . 10^{+1}$
4 500	55,764	$7,62 . 10^{+1}$
5 000	56,395	$2,31 . 10^{+2}$

(1) A. BOUVIER, *Thèse de doctorat ès sciences*, Lyon, 1963.

(2) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1946.

(3) H. ZEISE, *Z. Elektrochemie*, 39, 1933, p. 758-773 et 895-909; 40, 1934, p. 662-669 et 885-890.

(4) J. BERKOWITZ, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2533.

(5) *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*, N. B. S. Circular C. 461, novembre 1947.

(6) R. FROMENT et S. LEACH, *J. Phys. Rad.*, nos 7, 8, 9, 1954, p. 377.

(7) A. G. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, London, 1953.

(8) J. HIGUCHI, *J. Chem. Phys.*, no 8, 22, 1954, p. 1339.

(Laboratoire de Spectroscopie et Luminescence de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'intensité du courant, de la concentration et de la température de la solution sur la répartition du potentiel dans la décharge autonome luminescente, dans l'air sous la pression atmosphérique, entre une cathode métallique et quelques solutions de* HCl. Note (*) de MM. **Ahmad Banège-Nia**, **Daniel Kaspar** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

On trace les courbes de répartition du potentiel de la décharge pour une solution de HCl; on étudie l'influence de l'intensité du courant de la décharge ainsi que celle de la température et de la concentration de la solution. On détermine les variations de la chute cathodique V_c et celles de la chute anodique V_a en fonction des mêmes paramètres.

Nous avons décrit, dans une Note précédente [1] notre méthode de mesure et déterminé l'influence de la longueur de la décharge sur la répartition du potentiel; le but de ce travail est l'étude de l'action des paramètres indiqués ci-dessus. Nous rappelons que nous avons déduit V_c et V_a à partir de nos courbes de répartition du potentiel suivant l'axe de la décharge; V_c étant le potentiel à 0,10 mm de la cathode et V_a celui à 0,15 mm de l'anode. Ces deux nombres ne représentent évidemment pas les épaisseurs réelles dans lesquelles ces chutes sont localisées, on les a choisis car ils représentent les plus petites valeurs expérimentales accessibles. Signalons les travaux de Klemenc et Millcret [2]; leurs conditions expérimentales étant différentes des nôtres, nous ne pouvons pas comparer les résultats.

Action de la concentration de la solution. — Les anodes sont des solutions de HCl de normalité N, N/10, N/100 et N/1000; les conductibilités spécifiques de ces solutions à 25° sont respectivement de 284, 37,6, 4,03 et $0{,}416 . 10^{-3}\,\Omega^{-1} . \mathrm{cm}^{-1}$; la longueur de la décharge et l'intensité du courant ont été fixés respectivement à 5 mm et à 50 mA. La figure 1 représente la répartition du potentiel suivant l'axe de la décharge pour ces différentes solutions. Sur ces courbes, on distingue nettement deux zones linéaires dans lesquelles le champ électrique est constant. La longueur de ces zones varie avec la normalité de la solution. Sa variation, pour la zone anodique (zone qui s'étend à peu près de 0,3 mm de l'anode jusqu'à 2 mm) est de sens contraire de celle de la zone cathodique. Ainsi lorsque la concentration de la solution varie de N à N/1000, la longueur de la zone anodique va en décroissant tandis que celle de la zone cathodique croît. Le tableau ci-dessous représente E_c (champ dans la zone cathodique), E_a (champ dans la zone anodique) et le rapport E_c/E_a ainsi que V_c, V_a et V_c/V_a (ne pas confondre E_c et E_a avec les champs au voisinage immédiat des électrodes).

	V/cm.			Volts.		
	E_c.	E_a.	$\frac{E_c}{E_a}$.	V_c.	V_a.	$\frac{V_c}{V_a}$.
N	1 875	325	5,8	235	145	1,63
N/10	1 550	450	3,45	225	100	2,25
N/100	1 390	718	1,92	210	128	1,65
N/1 000	1 590	580	2,75	215	150	1,43

On remarque les valeurs relativement faibles de V_c/V_a et les fortes chutes anodiques; V_a variant de 150 à 100 V est loin d'être du même ordre de grandeur que le potentiel V_i de première ionisation du gaz dans

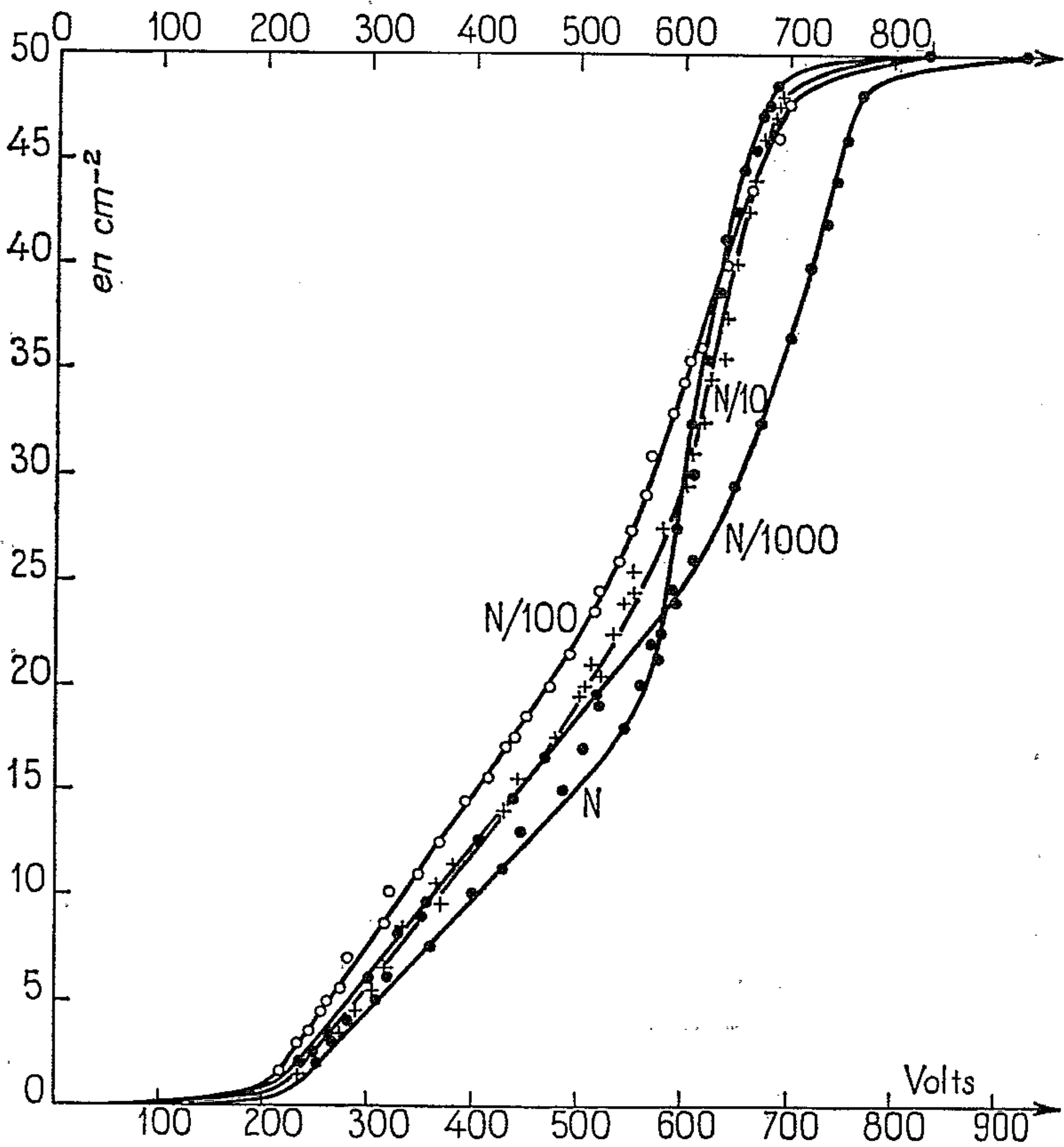


Fig. 1.

lequel la décharge se produit. La figure 2 montre les variations de V_a et celles de V_c en fonction de la normalité de la solution. V_c semble décroître très légèrement, cette décroissance est à peine supérieure aux erreurs de mesure; en revanche les variations de V_a sont beaucoup plus importantes, il passe par un minimum pour HCl, N/10. Cette chute anodique minimale expliquerait la tension minimale trouvée pour HCl N/10 et I = 50 mA au cours de l'étude expérimentale des caractéristiques V = f(I) des solutions de HCl [3]. E_c/E_a passe d'une valeur élevée pour une solution N pour diminuer lorsque la dilution augmente et atteindre un minimum pour HCl N/100.

Action de l'intensité du courant de décharge. — L'anode est une solution de HCl N à 25°, la longueur de la décharge fixée à 5 mm et l'intensité du courant à 30, 50, 75 et 100 mA. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de E_c, E_a, E_c/E_a, V_c, V_a et V_c/V_a. On remarque que les variations de I n'entraînent pas des variations de E_c et E_a; ces deux champs ne

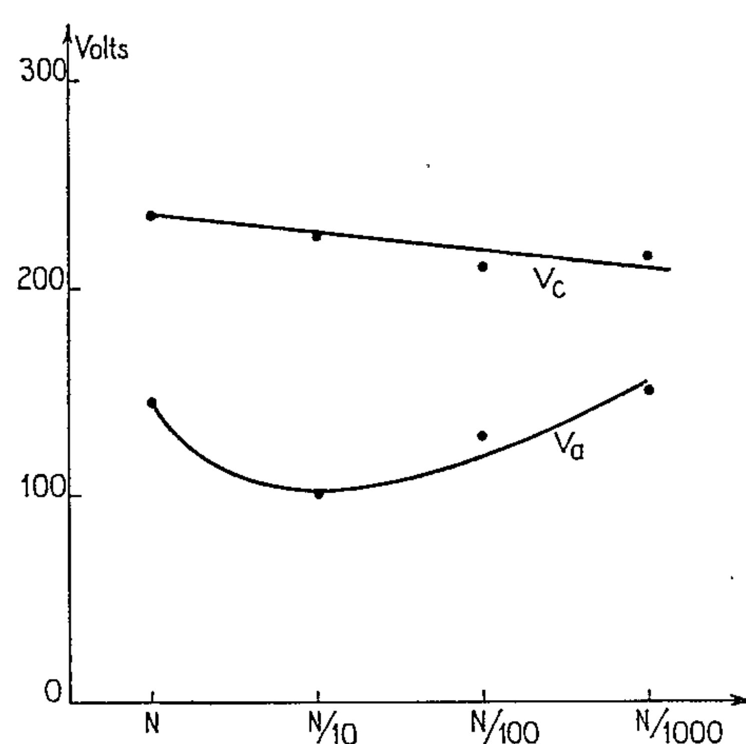


Fig. 2.

varient pratiquement pas par comparaison avec leurs variations en fonction de la concentration.

	V/cm.			Volts.		
I (en A).	E_c.	E_a.	$\frac{E_c}{E_a}$.	V_c.	V_a.	$\frac{V_c}{V_a}$.
30	1 900	335	5,68	300	160	1,87
50	1 875	325	5,8	235	145	1,63
75	1 910	308	6,2	215	135	1,62
100	1 945	287	6,75	195	130	1,5

V_c et V_a décroissent en fonction de I comme l'indique la figure 3. Les caractéristiques de ces décharges ne présentent pas de palier et le

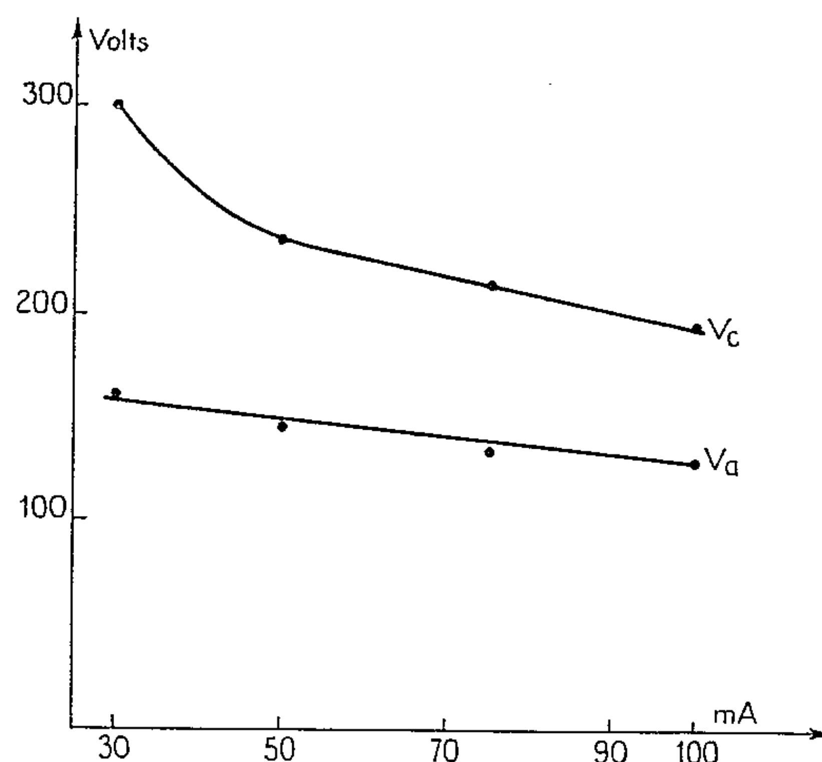


Fig. 3.

régime normal est inexistant ([3]); pour des courants faibles la densité de courant reste constante, l'aire de la section de la décharge diminue et des pertes radiales de charges se produisent. Ces pertes doivent être compensées par un accroissement de probabilité d'ionisation, d'où une augmentation de la chute cathodique. Pour les courants intenses la température de la cathode monte, le gaz s'échauffe à son voisinage et l'on est assez près du régime d'arc.

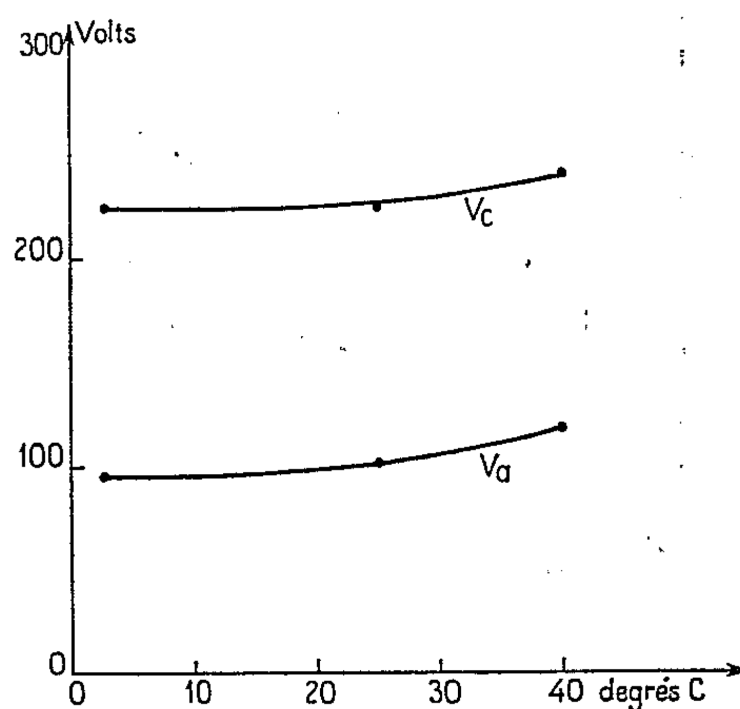


Fig. 4.

Action de la température de la solution. — L'anode est une solution de HCl N/10, la longueur de la décharge est de 5 mm et l'intensité du courant 50 mA. Les températures de la solution sont voisines de 2, 25 et 40°. V_c et V_a semblent indépendants de la température tant qu'elle ne dépasse pas 25°, au-delà elles augmentent (*fig.* 4). On ne peut pas attribuer des augmentations à une action directe de la solution, car au fur et à mesure de l'augmentation de température la vapeur d'eau devient plus abondante dans l'espace interélectrode.

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) BANÈGE-NIA, KASPAR et M[me] MORAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, (à paraître).

([2]) KLEMENC et MILLERET, *Z. Physik. Chem.*, B, 40, 1938, p. 252.

([3]) BANÈGE-NIA, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique d'acier doux sursaturé en azote.* Note (*) de MM. **Bernard Jaoul** (†), **Michel Wintenberger** et **Jacques Pomey**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la déformation plastique de tôles d'acier doux contenant de l'azote en sursaturation, apparaissent et se développent des bandes que nous avons cinématographiées. Le phénomène Portevin-Le Chatelier qui se produit dans ces conditions sur les courbes de traction serait dû à des évolutions saccadées de ces bandes.

Nous avons suivi à la température ambiante la traction d'éprouvettes de tôle d'acier doux nitrurées d'une manière homogène à l'état ferritique puis trempées; la totalité de l'azote, soit environ 0,08 % en poids, était ainsi maintenue en solution solide sursaturée.

Deux séries d'expériences ont été faites sur des machines Chevenard où l'allongement est imposé à l'ensemble éprouvette-dynamomètre élastique.

Dans la première série, les éprouvettes étaient d'assez grandes dimensions ($40 \times 12 \times 0,8$ mm); leur surface était polie au papier métallographique fin avant l'essai de traction. La vitesse de déformation était de 4 à 5 % par minute.

Dans ces conditions, nous avons vu sur la surface des éprouvettes des hétérogénéités dans la déformation plastique que nous avons cinématographiées (24 images/s). La figure 1 montre une courbe de traction de l'un de ces essais; les nombres marqués le long de la courbe indiquent le temps de 30 en 30 s. Pendant le palier qui suit le domaine élastique, des bandes de Piobert-Lüders, peu visibles, ternissent progressivement la surface de l'éprouvette. La surface continue ensuite à se dépolir uniformément : jusque vers 80 s ($\varepsilon = 5$ %) sur la figure 1. La courbe de traction est alors lisse et régulière. Puis, en général, à partir d'une tête de l'éprouvette, une zone, faiblement contrastée, limitée par une ligne inclinée de 60° sur l'axe de traction, commence à couvrir la surface par déplacement de sa frontière. Cette ligne sépare deux régions de déformation plastique différente. La région balayée, plus écrouie que le reste de l'éprouvette, diffuse mieux la lumière; sous un angle convenable, elle apparaît alors en blanc sur les films. Cette première bande ne s'étend pas toujours sur toute l'éprouvette (*fig.* 2 *a*). Une seconde bande, plus contrastée que la première, apparaît alors soudainement à un endroit variable (*fig.* 2 *b*). Au début très étroite, elle s'élargit d'un seul côté (*fig.* 2*c*), puis s'arrête dans son développement, est suivie par une autre bande et ainsi de suite. Les bandes, toujours orientées à 60° de l'axe de traction se recouvrent partiellement et forment un ensemble de complexité croissante. Il est assez fréquent de voir deux bandes se développer simultanément.

A partir de l'apparition des bandes, les courbes de traction présentent des irrégularités qui coïncident très exactement avec les modifications de l'évolution des bandes. Une augmentation rapide de contrainte précède la formation d'une nouvelle bande; quand cette formation est brusque, elle produit un petit crochet (*fig.* 1, temps : 130 s). L'élargissement d'une bande s'accompagne souvent d'un palier à contrainte sensiblement constante.

Finalement la rupture se produit dans une bande avec un cisaillement important. Elle est très brutale et se propage entre deux images consécutives (*fig.* 3). L'angle de rupture, par rapport à l'axe de traction, est très voisin de 60°.

La figure 4 montre une courbe de traction au cours de laquelle la déformation a été interrompue cinq fois pendant 2 mn. On notera le vieillissement important (2 à 4 kgf/mm²) provoqué par chaque arrêt ainsi que les décrochements brusques qui marquent la reprise de la déformation. Ces crochets correspondent à l'apparition dans un temps très court, inférieur à 1/24 de seconde, d'une bande (*fig.* 5) qui, après un développement initial très rapide, continue souvent sa propagation à contrainte constante (*fig.* 4).

Dans la deuxième série d'expériences, des éprouvettes de petites dimensions ($10 \times 2 \times 0{,}8$ mm), nitrurées dans les mêmes conditions que précédemment, ont été étirées à vitesse plus réduite (0,5 à 0,7 % par minute). Les courbes de traction deviennent alors irrégulières très tôt après la région des bandes de Piobert-Lüders (*fig.* 6). Ces irrégularités forment souvent un motif qui se répète d'abord plusieurs fois assez semblable à lui-même, en s'amplifiant en contrainte et en déformation (cinq fois sur la figure 6). Puis au lieu d'un nouveau motif, apparaissent subitement les décrochements caractéristiques du phénomène Portevin-Le Chatelier; les amplitudes de ceux-ci augmentent aussi d'une façon discontinue après une certaine déformation. La courbe de traction peut donc être divisée en zones. On en distingue sept sur la figure 6, la rupture s'étant produite vers la fin de la septième. La déformation $\Delta\varepsilon$ dans l'étendue de chaque zone est à peu près proportionnelle à la déformation $\bar{\varepsilon}$ au centre de chaque zone ($\Delta\varepsilon = 0{,}002 + 0{,}42\,\bar{\varepsilon}$).

Explication des Figures.

Fig. 1. — Courbe de traction continue. Vitesse de déformation : 4 à 5 % par minute.

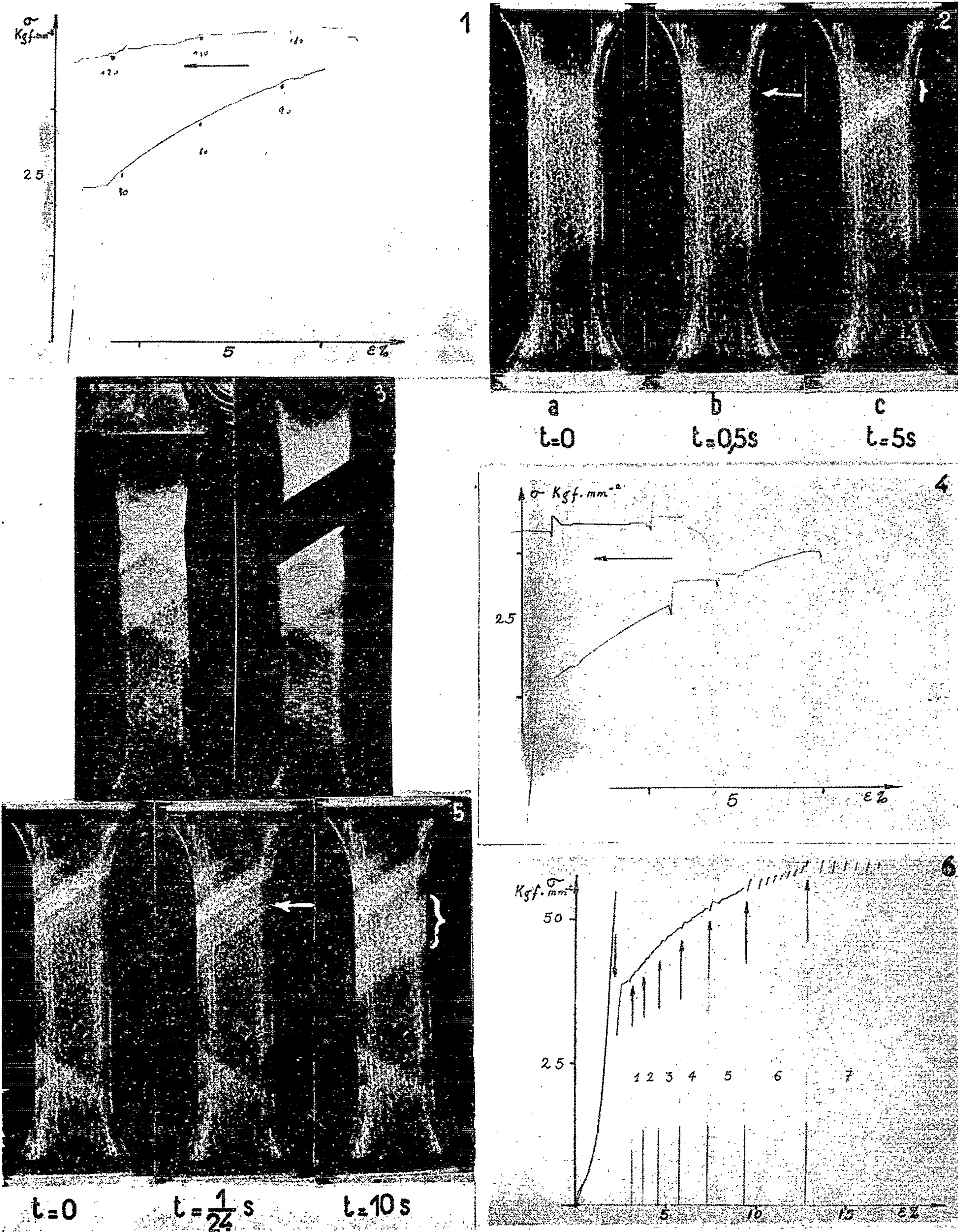
Fig. 2 : (*a*) Fin de développement d'une bande. (*b*) et (*c*) Formation et développement d'une nouvelle bande en fonction du temps *t*.

Fig. 3. — Rupture d'une éprouvette en un temps inférieur à 1/24 de seconde.

Fig. 4. — Courbe de traction interrompue. Cinq arrêts de 2 mn. Vitesse de déformation : 4 à 5 % par minute.

Fig. 5. — Formation et développement d'une bande après un arrêt de 2 mn de la déformation.

Fig. 6. — Courbe de traction continue. Vitesse de déformation : 0,5 à 0,7 % par minute.


1
σ Kgf.mm⁻²
25
5
ε%
2
a
t=0
b
t=0,5s
c
t=5s
3
4
σ Kgf.mm⁻²
25
5
ε%
5
t=0
t=1/24 s
t=10 s
6
Kgf. σ mm⁻²
50
25
1 2 3 4 5 6 7
5
10
15
ε%

Pour expliquer la répétition du motif des irrégularités, nous avons pensé que l'éprouvette serait parcourue par des bandes identiques à celles décrites plus haut qui balayeraient successivement la surface en rencontrant les mêmes accidents dans leur développement. Les hachures du phénomène Portevin-Le Chatelier proviendraient du mouvement interrompu et saccadé de ces mêmes bandes. Le mouvement continu des bandes observé dans la première série d'expériences serait favorisé par une vitesse de déformation assez élevée : un régime discontinu, causé par un temps de vieillissement suffisant à chaque interruption, ne pourrait pas alors s'instaurer.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(*École Nationale Supérieure des Mines de Paris*
et *Régie Nationale des Usines Renault.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la dégradation alcaline d'une solution de triquinoyle.* Note (*) de Mme **Danièle Fleury** et M. **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

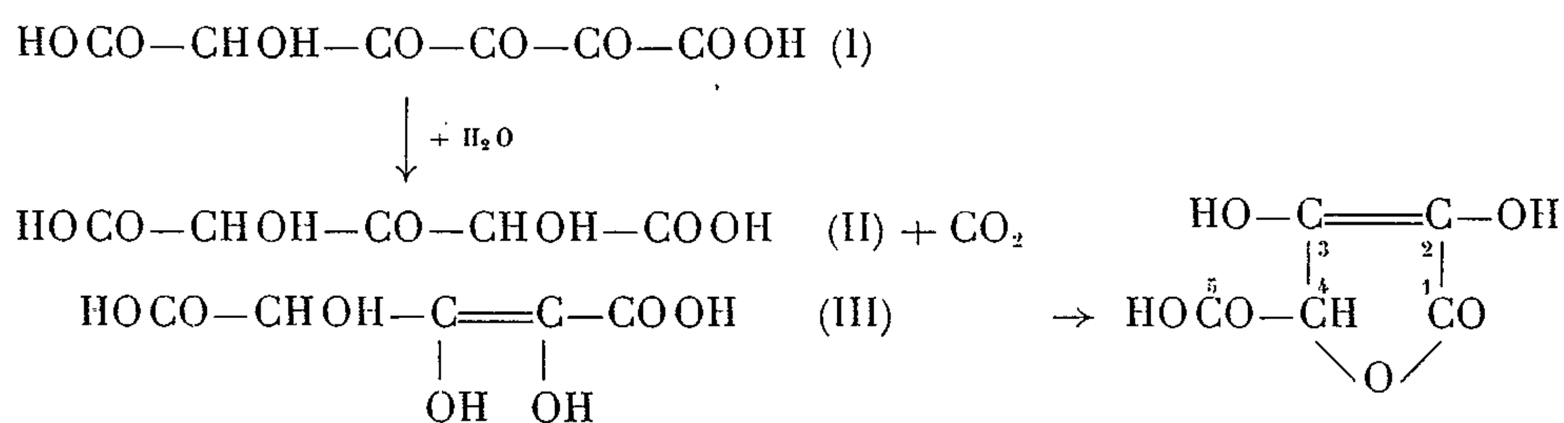
Comportement des solutions de triquinoyle entre pH 10 et 13. — Le titrage en retour d'une solution de triquinoyle modérément alcalinisée montre que 1 mole de triquinoyle consomme 2 équiv OH^-, tandis qu'apparaît 1 mole de CO_2.

Le comportement polarographique et spectrophotométrique des solutions alcalines laisse présumer que l'aci-réductone obtenue possède le groupement ènediol α carbonyle, commun à l'acide ascorbique et à la triose-réductone : —C(OH)=C(OH)—C(=O)—. Les $E_{1/2}$ des vagues anodiques [1] sont pratiquement confondus; le spectre présente une bande dont la position du maximum varie avec la zone de pH : 246 mμ à pH ≤ 4, 270 mμ de pH 5 à 11, 305 mμ à pH ≥ 11,5 [2].

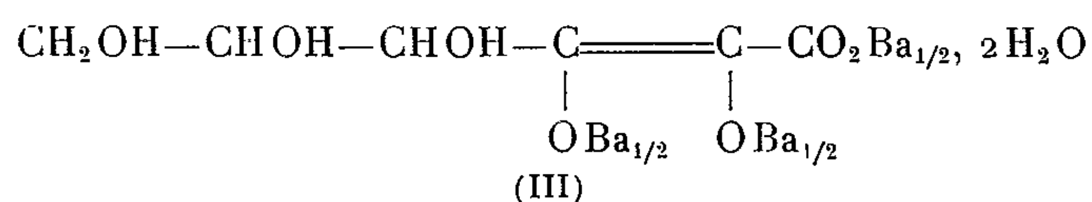
La quantité d'aci-réductone formée, évaluée par rapport aux valeurs fournies par l'acide ascorbique dans des conditions semblables, correspond à 85-90 % du triquinoyle initial, à pH 10 et à 22°C.

Schéma proposé pour la réaction principale. — Une transposition benzilique, analogue à celle déjà décrite pour le rhodizonate [3], suivie d'une coupure hydrolytique, formerait HOCO–CHOH–CO–CO–CO–COOH (I).

Par une seconde transposition benzilique (I) se transformerait en acide dihydroxy-2.4 céto-3 glutarique (II), qui s'énoliserait en (III), très proche de l'acide ascorbique, surtout sous sa forme lactone :



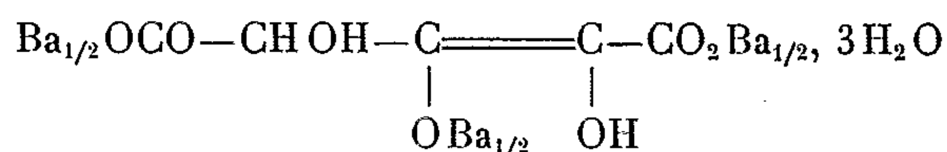
Cette hypothèse s'accorde avec les résultats déjà décrits; les expériences suivantes la confirment : Si 1 mole d'acide ascorbique est alcalinisée par 5 équiv OH^-, le cycle lactonique ne s'ouvre pas, à 22°C, et l'acide ascorbique ne précipite pas par Ba^{++}. Il faut chauffer au-dessus de 80°C pour ouvrir la lactone et précipiter un sel correspondant à la formule



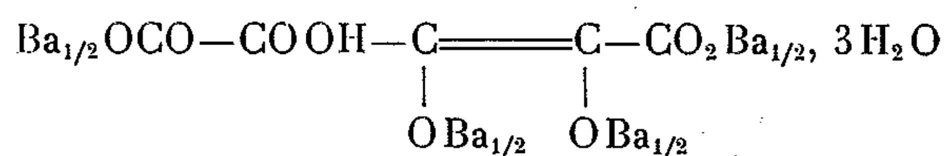
Si (III) est alcalinisé au-dessus de pH 12, en présence de Ba^{++}, la seconde acidité ènediolique très faible se trouve révélée : 1 mole de triquinoyle a consommé 4 équiv OH^-.

Avant de précipiter le sel de baryum correspondant, il faut débarrasser la solution des produits secondaires (10-15 %) apparus au cours de l'alcalinisation. A cet effet, la solution de triquinoyle alcalinisée est réacidifiée en tampon acétique (pH 3,6); Ba^{++} précipite la totalité des produits secondaires et une partie de (III). Le filtrat constitue une solution de (III) pur (représentant 50 à 60 % de la quantité de triquinoyle initiale) sur laquelle plusieurs réactions peuvent être effectuées :

1. Après alcalinisation modérée vers pH 5,5 Ba^{++} précipite un sel dont l'analyse correspond à la formule



2. En alcalinisant vers pH 13, la seconde acidité ènediolique est salifiée, et le sel précipité correspond à la formule



Ces sels doivent être précipités à l'abri de l'air, l'ènediol s'oxydant très rapidement, surtout en milieu alcalin : La moindre trace d'oxygène fournit l'acide α, β-cétonique correspondant qui, instable, engendre du carbonate, et modifie considérablement le rapport C/Ba. Si ces sels sont traités par l'acide sulfurique dilué, le titrage des solutions, après centrifugation de $BaSO_4$, ne permet pas de distinguer pK_1 et pK_2, trop proches; pK_3 est trop faible pour être visible.

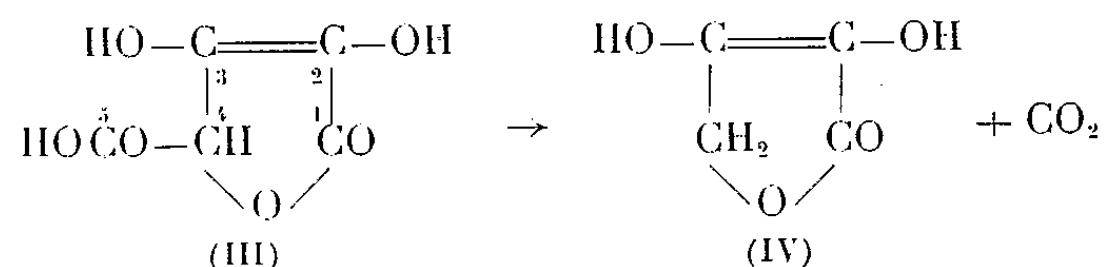
Les spectres ultraviolets, par contre, permettent de calculer pK_2 et pK_3. En effet, les ions successifs possèdent des spectres très distincts, passant par deux points isobestiques, situés à 255 et 285 mμ; on trouve

$$pK_2 = 4,35, \qquad pK_3 = 11,70.$$

L'ionisation du carboxyle ne modifie pas le spectre, comme le confirme le paragraphe 4.

3. Le dérivé déhydro obtenu par oxydation de (III) par l'iode est stable à 25°C mais il se décarboxyle lentement en réagissant avec la semicarbazide. A 70°C, le CO_2 s'élimine rapidement tandis que précipite une semicarbazone correspondant à la formule brute $C_6H_7O_3N_6$, $1,5\,H_2O$. Ses caractères spectrophotométriques et polarographiques sont en faveur d'une pyrazoline-5 one.

4. Une solution de (III) acidifiée et chauffée à 80°C se décarboxyle en (IV) :



En milieu alcalin, (IV) donne un sel de baryum dont l'analyse correspond à la formule $CH_2OH—C(OBa_{1/2})=C(OBa_{1/2})—CO_2Ba_{1/2}\,4H_2O$.

Les solutions acides provenant de sa dissolution présentent les mêmes caractères spectrophotométriques et polarographiques que (III). Ces propriétés n'étant pas altérées par la décarboxylation, le carboxyle éliminé ne peut être celui provenant de l'hydrolyse du cycle lactonique, ce qui désactiverait la fonction ènediol, il s'agit donc du carboxyle extracyclique 5-COOH. Le dérivé déhydro de (IV) fournit, en milieu acétique, une bis-phénylhydrazone. Après recristallisation dans des mélanges eau-alcool, elle s'avère identique à la bis-phénylhydrazone de l'adide hydroxytétronique ([4]), $C_{16}H_{14}O_2N_4$, H_2O : C = 60,88 % (calculé 61,5 %), N = 18,23 % (calculé 18,0 %) H = 5,39 % (calculé 5,15 %). Les structures proposées pour (III) et (IV) se trouvent ainsi confirmées.

Étude de la réaction secondaire. — Elle n'affecte que 10 à 15 % du triquinoyle initial, à 25°C et à $pH > 10$; on a cherché à augmenter son importance en faisant varier le pH et la température.

1° *Étude en tampon carbonate.* — Les vagues cathodiques, négligeables à 25°C, croissent avec la température. Les spectres ultraviolets permettent d'identifier du croconate et surtout son dérivé de réduction par 2 F : $RH.CO_2H$ (VI), ce qui semble impliquer une réaction de dismutation dont la fraction oxydée pourrait être constituée, par un produit d'ouverture comme l'acide dicétohydroxyglutarique (VII), ou des produits issus de son clivage : triose-réductone, hydroxypyruvate ([5]). A 60°C, l'analyse des polarogrammes et des spectres ultraviolets s'accorde avec le bilan suivant : aci-réductones [$E_{1/2} = -0,12$ et $-0,20$ V ([6]) : 78 %; $RH.CO_2H$: 20 %; croconate : 4 %]. Il est évident que le pourcentage d'aci-réductones inclut la fraction oxydée de la réaction de dismutation;

2° *Dans la soude* N/10. — On obtient, suivant la température, le dicétohydroxyglutarate (VII) ou ses produits de clivage : hydroxypyruvate et oxalate.

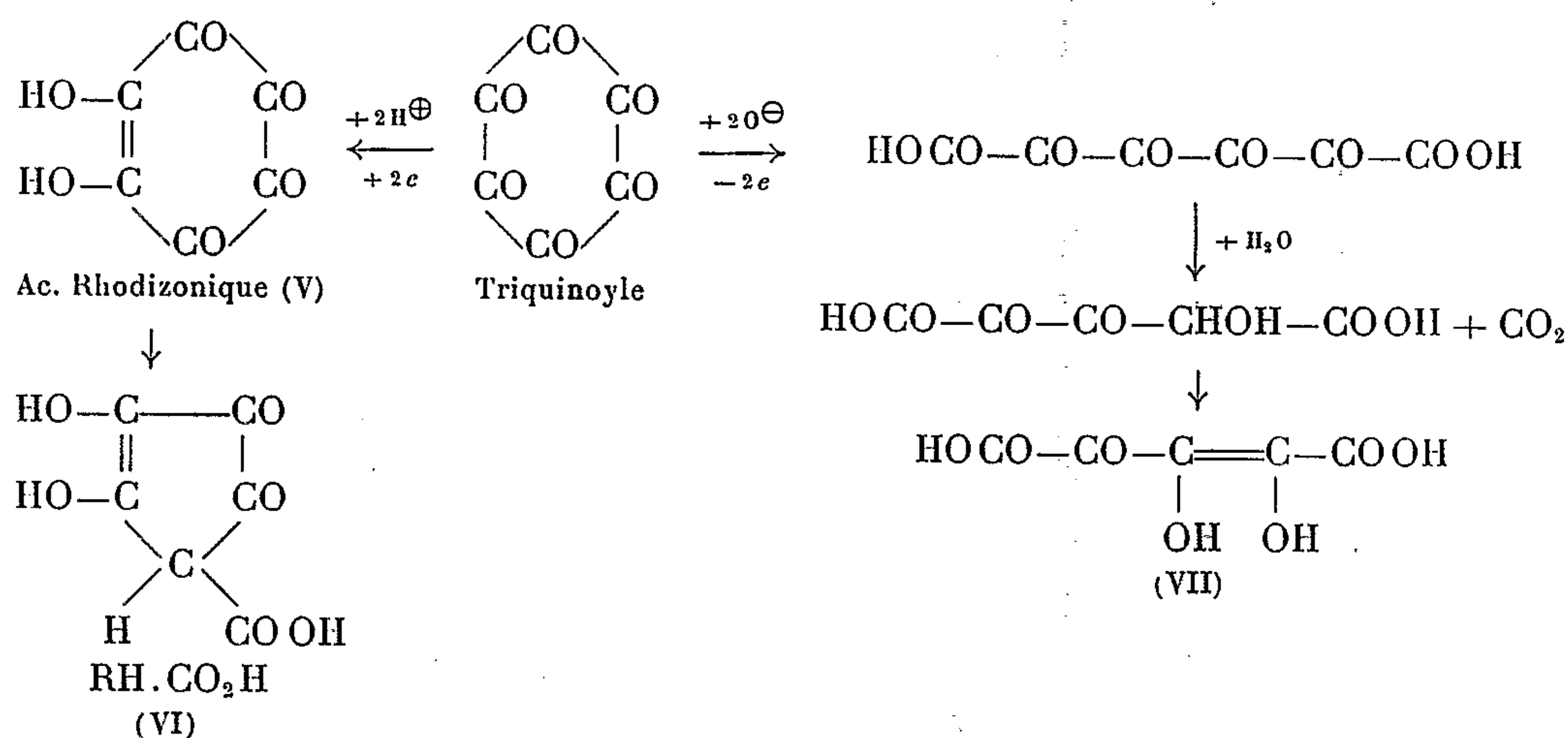
			60°C.	90°C.
Réaction principale : (III)			78 %	35 %
Réaction de dismutation.	Fraction réduite : $RH.CO_2H$		10	30
	Fraction oxydée	Dicétohydroxyglutarate	10	0
		Hydroxypyruvate	0	7
		Oxalate	0	30
Croconate			4	6

Le chauffage à 90°C a détruit l'hydroxypyruvate, mais le dosage manganimétrique correspond à la quantité d'oxalate attendue.

3° *En tampons acétate* (pH 5,5) *et phosphate* (pH 8). — Les bilans sont complets, à condition d'inclure dans la vague anodique la trioseréductone, dont la présence est aisément vérifiée : Elle reste soluble en milieu alcalin, en présence de Ba^{++}, alors que (III) précipite.

			A 60°C.	
			pH 5,5.	pH 8,0
Réaction principale : (III)			61 %	61 %
Réaction de dismutation.	Fraction réduite	Rhodizonate	6	8
		$RH.CO_2H$	11	11
	Fraction oxydée : Triose-réductone		17	19
Croconate			5	4

La présence de rhodizonate justifie celle de $RH.CO_2H$, qui en découle par une transposition benzilique ([3]) et semble indiquer que la dismutation affecte le triquinoyle (I) lui-même, suivant le schéma



(*) Séance du 20 mai 1964,

([1]) BRDIČKA et ZUMAN, *C. C. C. C.*, 12, 1950, p. 766.

([2]) EULER et EISTERT, *Réduktone und Reduktonate*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1957.

([3]) ARCAMONE, SOUCHAY et PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 891.

([4]) MICHEEL et JUNE, *Ber.* 67, 1934, p. 1660.

([5]) FLEURY et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 211.

([6]) Par rapport à l'électrode à calomel saturée.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
Faculté des Sciences, 8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'azulène et de tricyclotriméthylène benzène par déshydrogénation en phase gazeuse sur des catalyseurs à base d'oxyde de chrome.* Note (*) de M. **Charles Giannotti**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude de la formation d'azulène et de tricyclotriméthylène benzène par déshydrogénation à 475° sur alumine chrome des acides adipique, subérique et sébacique, de la cyclopentanone, du cyclopentane, du méthyl-1 cyclopentane et de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

En cherchant à préparer les cétones cycliques à partir des diacides et de leurs sels, Wallack (1) l'un des premiers signale la formation d'huiles brunes. Cette remarque a été confirmée par Sabatier et Mailhe (2), puis Ruzicka (3) et Vogel (4) isolent des huiles colorées en bleu par des composés azuléniques. Ces auteurs ont surtout recherché des méthodes de préparations de cétones cycliques à partir de diacides et en général ne se sont pas préoccupés des réactions secondaires.

Dans ce travail, on a étudié la déshydrogénation, d'une part des diacides suivants : l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide sébacique; d'autre part, de la cyclopentanone, du cyclopentane, du méthyl-1 cyclopentane et de l'alcool tétrahydrofurfurylique en vue d'obtenir des composés azuléniques.

Plusieurs catalyseurs ont été utilisés, l'oxyde de thorium qui est un catalyseur de déshydrogénation et de décarboxylation, ne donne pas d'azulène, par contre l'oxyde manganeux permet, avec de faibles rendements, d'obtenir de l'azulène et du tricyclotriméthylène benzène. Ce résultat a orienté les recherches sur des catalyseurs possédant à la fois des propriétés déshydratantes, déshydrogénantes et cyclisantes; c'est ainsi que des catalyseurs mixtes à base d'oxyde de chrome sur support d'alumine ont fourni des résultats plus intéressants. Le meilleur a été obtenu avec le mélange d'alumine et 12 % d'oxyde de chrome.

Avec ce catalyseur à 475° les acides subériques et sébaciques ne donnent naissance qu'à des traces d'azulène, par contre avec l'acide adipique les rendements en azulène et en tricyclotriméthylène benzène sont de 3 %. Avec l'alumine chrome à 24 et 3 % on obtient respectivement 2,5 et 2 % d'azulène, 4 et 2 % de tricyclotriméthylène benzène.

Dans les mêmes conditions, avec la cyclopentanone, les rendements en azulène pur sont respectivement : 1,8, 2 et 1,5 % et de 1, 2 et 1 % en tricyclotriméthylène benzène pour des catalyseurs mixtes contenant 24, 12 et 3 % d'oxyde de chrome sur support d'alumine.

Par contre, le cyclopentane, le méthyl-1 cyclopentane, composés stables à des températures élevées ne nous ont pas donné de résultat positif.

L'alcool tétrahydrofurfurylique, produit dont l'ouverture est plus facile par suite de la fragilité du pont oxygène se transforme en azulène avec des rendements de 2, 3 et 1 % en utilisant les mêmes catalyseurs.

L'azulène a été identifié par les spectres ultraviolet et visible, par l'analyse élémentaire et l'analyse de son trinitrobenzoate.

Azulène. — Spectre ultraviolet γ_{max} (mμ) : 222, 239, 270, 275, 280, 295, 326, 340 et 352.

Spectre visible γ_{max} (mμ) : 694, 662, 632, 603, 579, 558 et 541.

Analyse : $C_{10}H_8$, calculé %, C 93,75; H 6,25; trouvé %, C 93,61; H 6,37. Trinitrobenzoate : F litt. 166,5-167°,5; trouvé 167°.

Analyse : $C_{16}H_{11}N_3O$ 6, calculé %, 56,55; H 3,20; N 12,27; O 27,98; trouvé %, C 56,43; H 3,29; N 12,34; O 27,87.

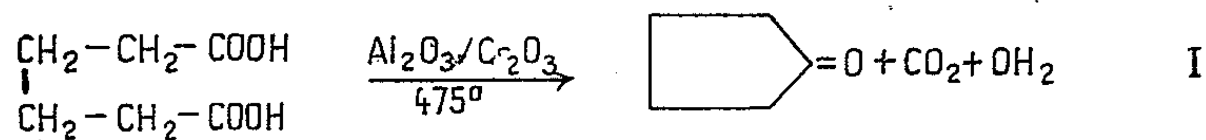
Tricyclotriméthylène benzène. — Il cristallise en fines aiguilles blanches. F litt. 97,5-98°; trouvé 97°.

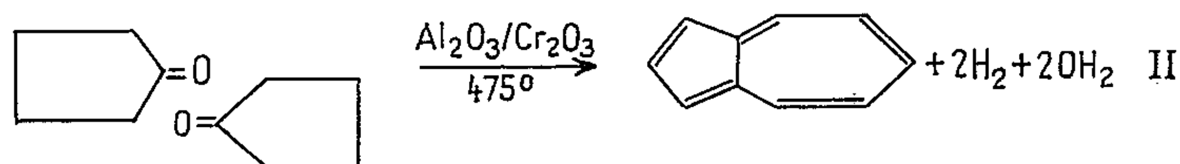
Analyse : $C_{15}H_{18}$, calculé %, C 90,90; H 9,09; trouvé %, C 91,04; H 9,18.

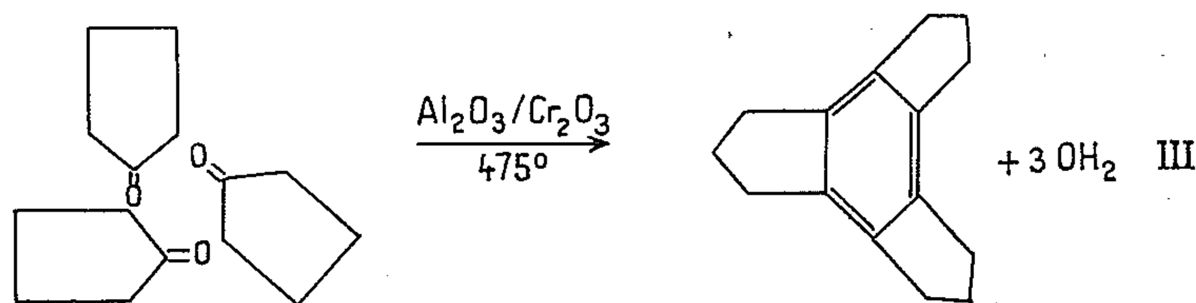
Trinitrobenzoate : F litt. 112,5-113°; trouvé 113°.

Analyse : $C_{21}H_{29}N_3O_6$, calculé %, C 60,14; H 6,92; N 10,02; O 22,91; trouvé %, C 59,98; H 6,90; N 9,96; O 23,14.

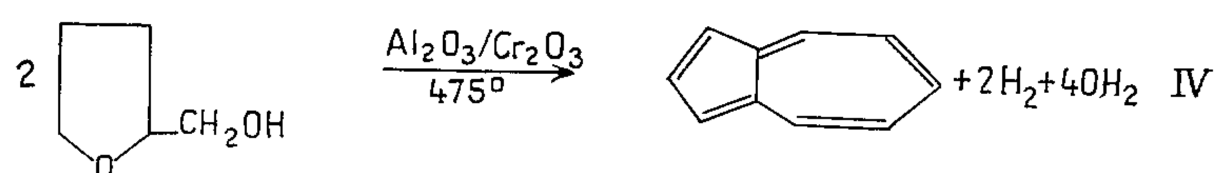
L'interprétation des mécanismes de ces réactions paraît des plus complexe, malgré la cyclisation de l'acide adipique sous l'action de la chaleur et du catalyseur pour donner de la cyclopentanone (I) et l'élimination de deux molécules d'eau entre deux molécules de cyclopentanone pour former un composé à structure hydroazulénique qui, sous l'action déshydrogénante du catalyseur, donne l'azulène (II). Par élimination de trois molécules d'eau entre trois molécules de cyclopentanone, on obtient le tricyclotriméthylène benzène (III).







Dans les mêmes conditions on observe pour l'alcool tétrahydrofurfurylique, la rupture du cycle qui est ensuite recyclé et déshydrogéné pour donner l'azulène suivant la réaction ci-dessous (IV).



(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) O. Wallack, *Ber.*, 30, 1897, p. 1094.

(2) P. Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 985.

(3) L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 499.

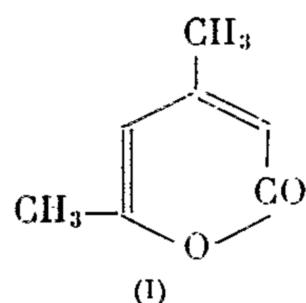
(4) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc. London*, 132, 1929, p. 721.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

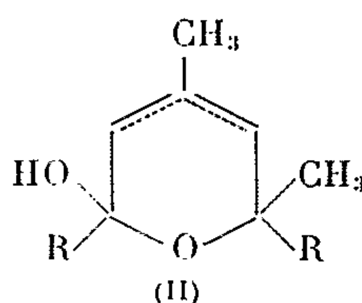
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de tétraalcoyl-2.2.4.6 α-pyrannes.* Note (*) de MM. **Patrick Rouiller** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des organomagnésiens mixtes sur la diméthyl-4.6 α-pyrone conduit à des mélanges de pyrannes dont la composition a été étudiée. L'examen de la structure des produits obtenus permet de penser que deux mécanismes concurrents entrent en jeu.

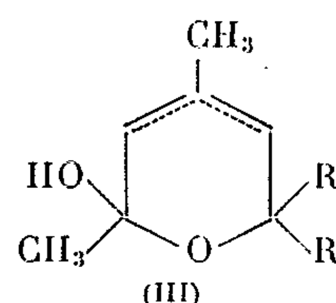
Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit l'isolement du tétraméthyl-2.2.4.6 α-pyranne (IV *a*) parmi les produits secondaires de la cétolisation basique de l'acétone. Cet α-pyranne (IV *a*) a été synthétisé d'une part par cyclisation de la diméthyl-4.6 heptadiène-3.5 one-2 et d'autre part suivant la méthode de Gompper et Christmann ([2]). Ces auteurs décrivent la préparation des dialcoyl-2.2 diméthyl-4.6 α-pyranne (V) par action des halogénures d'alcoylmagnésium sur la diméthyl-4.6 α-pyrone (I). Nous avons montré que pour ces deux synthèses ([1]) l'α-pyranne obtenu (IV *a*) était accompagné de son produit d'isomérisation le triméthyl-2.2.6 méthylène-4 dihydro-2.3 pyranne (VI). Par la suite en hydrolysant en milieu neutre le produit de réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur (I) nous avons isolé un hydroxy-6 tétraméthyl-2.2.4.6 dihydropyranne peu stable qui se déshydrate spontanément en donnant uniquement (IV *a*), par contre l'hydrolyse acide conduit toujours à un mélange de (IV *a*) et de (VI). L'hydroxy-6 tétraméthyl-2.2.4.6 dihydropyranne peut correspondre à (II *a*) ou à (III *a*), comme dans ce cas $R=CH_3$ la seule indétermination réside dans la position de la double liaison.



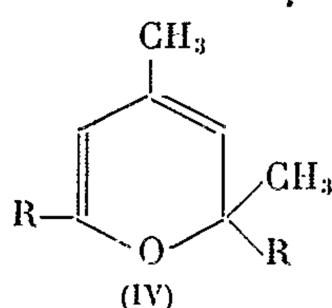
(I)



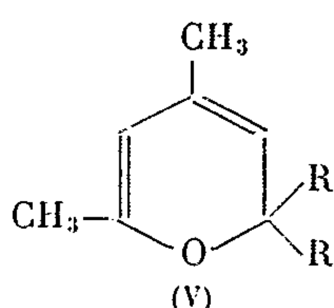
(II)



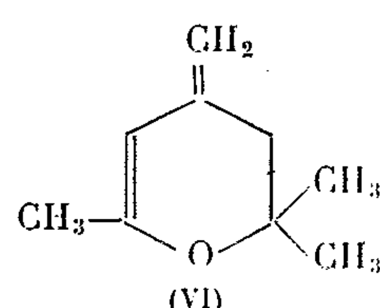
(III)



(IV)

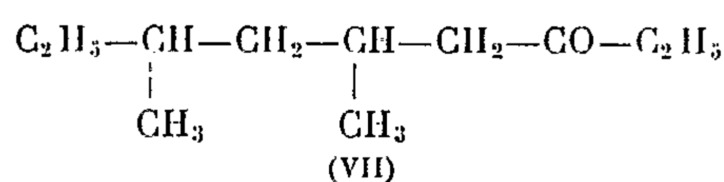


(V)

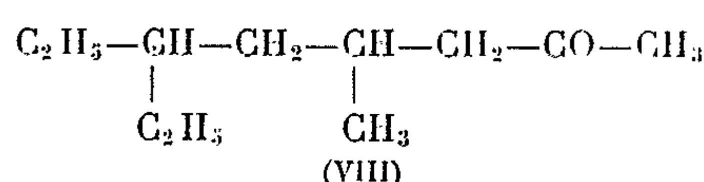


(VI)

(*a*) ($R = CH_3$), (*b*) ($R = C_2H_5$), (*c*) ($R = C_6H_5$).



(VII)



(VIII)

Le spectre de R. M. N. ([3]) de l'hydroxy-6 tétraméthyl-2.2.4.6 dihydropyranne en solution dans le tétrachlorure de carbone (référence : tétraméthylsilane) indique sept pics d'intensité 1, 1, 2, 3, 3, 3, 3 : $\delta = 5{,}30.10^{-6}$ un sextet (1, 5, 10, 10, 5, 1) pour un proton (3 ou 5) couplé à un méthyle et à un méthylène ($J_{H,CH_3} \simeq J_{H,CH_2} \simeq 1{,}7$ c/s); $\delta = 2{,}90.10^{-6}$ pour un proton non couplé dont la position varie avec la dilution (OH en 6); $\delta = 1{,}98.10^{-6}$ pour deux protons identiques légèrement couplés, méthylène (3 ou 5); $\delta = 1{,}67.10^{-6}$ pour trois protons d'un méthyle (en 4) couplés à un proton; $\delta = 1{,}35.10^{-6}$, $\delta = 1{,}27.10^{-6}$, $\delta = 1{,}10.10^{-6}$ pour les protons de trois méthyles non couplés (2, 2, 6).

On voit qu'il reste encore une indétermination pour la position de la double liaison de (II *a*).

Pour connaître le mécanisme d'ouverture du système conjugué de (I) sous l'action des organomagnésiens mixtes, le cas précédent est sans intérêt car avec $R = CH_3$ on ne peut choisir entre (IV *a*) et (V *a*). Par contre le bromure d'éthylmagnésium réagit sur (I) suivant deux voies différentes et l'on obtient après hydrolyse en milieu neutre un mélange d'hydroxy-6 dihydropyrannes (II *b*) et (III *b*) instables qui conduisent aux α-pyrannes (IV *b*) et (V *b*). Ces deux α-pyrannes n'ayant pas été séparés par chromatographie gazeuse, nous les avons transformés en un mélange de cétones (VII) et (VIII) par hydrogénation à 40° en présence de nickel Raney, Rdt 65 %.

Le dosage par chromatographie gazeuse (carbowax 1500 sur brique C_{22}) du mélange des deux cétones (VII) et (VIII) indique un rapport de 50 % entre les deux constituants.

Les cétones (VII) et (VIII) ont été comparées (ultraviolet, infrarouge, spectrographie de masse) avec des échantillons purs préparés différemment. (Ces synthèses seront publiés ultérieurement).

L'identification des cétones (VII) et (VIII) montre que l'addition du bromure d'éthylmagnésium sur la diméthyl-4.6 α-pyrone (I) s'effectue probablement suivant deux voies différentes : 1-2 et 1-6.

Le bromure de phénylmagnésium réagit sur (I) en donnant (IV *c*) avec un rendement de 14 % en produit recristallisé. Il est difficile d'obtenir un produit exempt de diphényl-3.5 toluène ([4]), composé riche en protons aromatiques et qui perturbe le spectre de R. M. N. ([3]) de (IV *c*), qui présente cinq pics d'intensité 12, 1, 1, 3, 3 : $\delta = 7\text{-}7{,}5.10^{-6}$ douze protons aromatiques (théorie 10); $\delta = 5{,}60.10^{-6}$ un proton éthylénique (en 5) couplé à un proton (en 3), $J_{H,H} \simeq 1{,}3$ c/s; $\delta = 5{,}20.10^{-6}$ quintuplet (1, 4, 6, 4, 1) pour un proton éthylénique (en 3) couplé à un proton (en 5) $J_{H,H} \simeq 1{,}3$ c/s et à un méthyle (en 4) $J_{H,CH_3} \simeq 1{,}5$ c/s; $\delta = 1{,}78.10^{-6}$ un méthyle éthylénique (en 4) couplé à un proton (en 3), $J_{H,H} = 1{,}5$ c/s; $\delta = 1{,}65.10^{-6}$ un méthyle non couplé (en 2). Ce spectre permet d'éliminer la formule (V *c*) proposée par ([2]).

Hydroxy-6 *tétraméthyl*-2.2.4.6 *dihydro*-2.3-(5.6) *pyranne* $C_9H_{16}O_2$ (II *a*). — F 53°; *spectre infrarouge :* ν(O—H), 3 450 cm⁻¹; ν(C=C), 1680 cm⁻¹ faible; δ[C(CH₃)₂], 1380-1360 cm⁻¹; ν(C—OH), 1165 cm⁻¹; ν(C—O—C), 1100 cm⁻¹.

Diéthyl-2.6 *diméthyl*-2.4 *α-pyranne* (IV *b*) et *diéthyl*-2.2 *diméthyl*-4.6 *α-pyranne* (V *b*) $C_{11}H_{18}O$. — Ces deux isomères obtenus en mélange avec un rendement de 40 % par action du bromure d'éthylmagnésium sur (I) n'ont pu être séparés.

D'après les résultats de l'hydrogénation (IV *b*) et (V *b*) sont en proportions identiques dans le mélange. $É_{14}$ 64°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 283 mμ (ε 3 400) en accord avec les autres termes de la série (¹).

Diméthyl-2.4 *diphényl*-2.6 *α-pyranne* $C_{19}H_{18}O$ (IV *c*). — F 84° (alcool). $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 227 mμ (ε 7 500), 250 mμ (ε 7 470), 323 mμ (ε 8 830).

Diméthyl-5.7 *nonanone*-3 $C_{11}H_{22}O$ (VII). — $É_{27}$ 99°, n_D^{25} 1,4280; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 280 mμ (ε 31,75); ν(C=O), 1717 cm⁻¹; spectre de masse (⁵) M/*e*, 57 (100 %) CO—C_2H_5; 72 (43,8 %), pic de réarrangement des éthylcétones.

Éthyl-6 *méthyl*-4 *octanone*-2 $C_{11}H_{22}O$ (VIII). — $É_{18}$ 92°, n_D^{25} 1,4309; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 280 mμ (ε 31,5); ν(C=O), 1717 cm⁻¹; spectre de masse (⁵) M/*e*, 43 (100 %) CO—CH_3; 58 (35 %), pic de réarrangement des méthylcétones.

(*) Séance du 20 mai 1964.

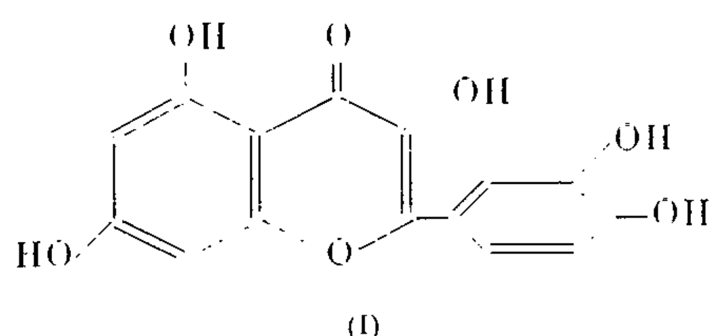
(¹) A. HINNEN et J. DREUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1747.
(²) R. GOMPPER et O. CHRISTMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 94, 1961, p. 1784.
(³) Spectres de R. N. M. effectués par M. le Professeur Gagnaire.
(⁴) R. GOMPPER et O. CHRISTMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 94, 1961, p. 1795.
(⁵) Spectres de masse effectués par M. Serpinet.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon*, 7ᵉ.)

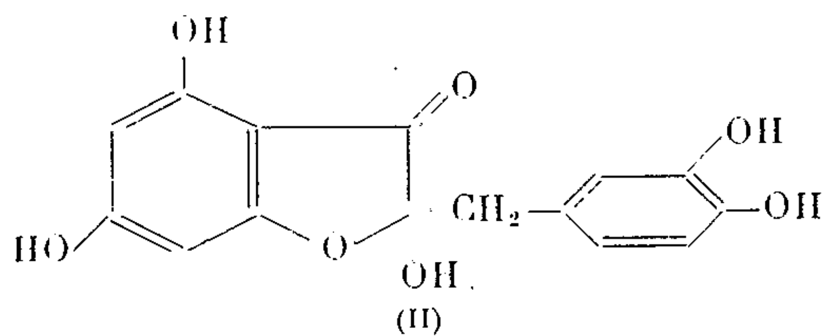
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure d'un produit de dégradation alcaline de la quercétine.* Note (*) de MM. **Jean Chopin**, **Christophe Katamna** et **Jacques Jouanneteau**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'analogie des propriétés physiques et chimiques de la dihydroxy-4.6 phényl-2 coumaranone-3 et d'un produit de dégradation alcaline de la quercétine permet d'assigner à celui-ci la structure de la tétrahydroxy-3'.4.4'.6 phényl-2 coumaranone-3.

En 1955, Zwingelstein et Jouanneteau ([1]) avaient obtenu par traitement bref de la quercétine (pentahydroxy-3.3'.4'.5.7 flavone) (I) par la potasse aqueuse à chaud, une substance pour laquelle était proposée une structure de pentahydroxy-2.3'.4.4'.6 benzyl-2 coumaranone-3 (II).



(I)



(II)

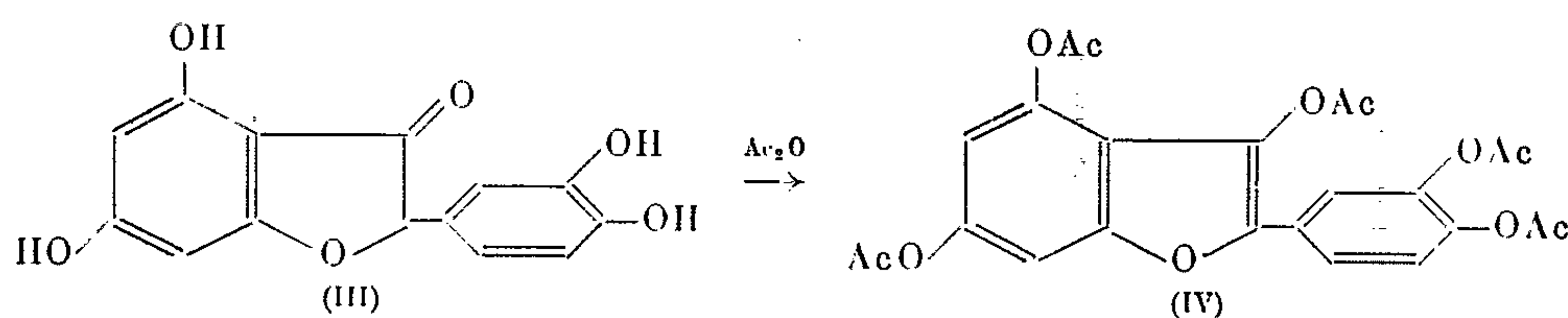
Or, Birch, Ritchie et Speake ([2]) montrèrent en 1960 que cette structure était celle d'un produit naturel, l'alphitonine, par identification de son pentaméthyléther à un produit de synthèse déjà connu.

Nous avons alors repris l'étude du produit de dégradation de la quercétine en lui appliquant la technique de méthylation à froid utilisée par les auteurs anglais, et nous avons pu obtenir, mais avec un rendement de 10 % seulement, le même pentaméthyléther dont l'identification fut également faite avec un échantillon synthétique ([3]). Cependant, la comparaison directe de notre substance avec l'alphitonine naturelle ([4]) montra la non-identité des spectres infrarouges et un léger abaissement du point de fusion du mélange. D'ailleurs, nous avions été frappés par le fait que Birch et coll. n'avaient pu obtenir d'acétate cristallisable à partir de l'alphitonine, alors que la substance de Zwingelstein et Jouanneteau donnait avec un excellent rendement un dérivé penta-acétylé très bien cristallisé. Nous en avons conclu que le produit de dégradation de la quercétine n'était pas parfaitement pur et devait contenir environ 10 % d'alphitonine et 90 % d'une autre substance de caractéristiques de solubilité très voisines, mais d'acétylation aisée.

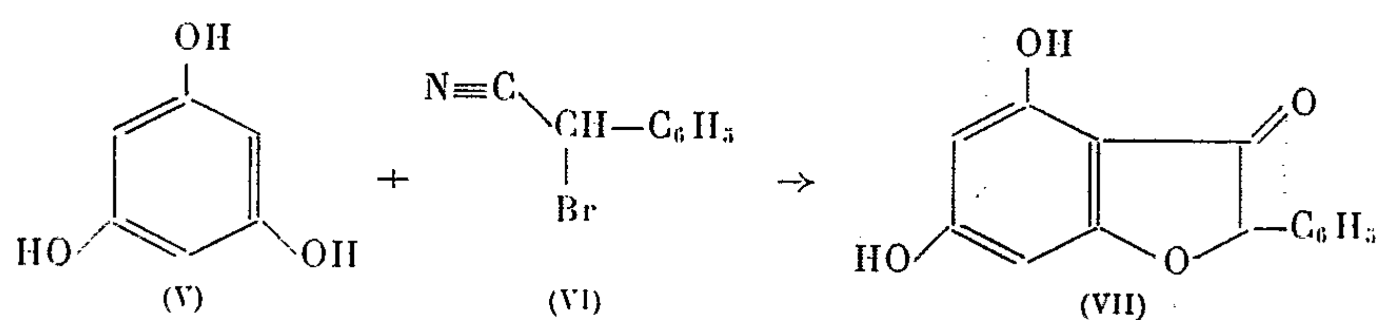
Nous avons donc purifié avec soin ce dérivé acétylé dont le spectre de R. M. N. ([5]) mit en évidence : 1° l'absence de protons benzyliques, excluant ainsi toute structure de type (II); 2° la présence de 20 protons seulement, dont 15 appartenant à cinq groupes CH_3COO, l'un ($\delta = 7{,}62.10^{-6}$) différent des quatre autres ($\delta = 7{,}73$), et cinq aromatiques, deux ($\delta = 2{,}83$

et 3,08) couplés en méta ($J_m = 1,8$ c/s) un ($\delta = 2,34$) couplé méta ($J_m = 2$) et para, un ($\delta = 2,76$) couplé ortho ($J_o = 9,4$) et para et un quadruplet ($\delta = 2,35$) couplé ortho ($J_o = 9,4$) et méta ($J_m = 2$).

La seule structure compatible avec ces données, celles de la microanalyse : $C_{24}H_{20}O_{11}$, calculé %, C 59,50; H 4,16; trouvé %, C 59,55; H 4,09, et celles des spectres ultraviolets [$\lambda_{max}^{éthanol}$ 307 et 320 mμ (type phényl-2 coumarone) au lieu de 287 mμ (type phénylcétone) pour le produit de départ] et infrarouge (disparition de la bande C=O à 1680 cm^{-1} du produit de départ par acétylation), correspond à la penta-acétoxy-3.3'.4.4'.6 phényl-2 coumarone (IV) et la substance de départ serait donc la tétrahydroxy-3'.4.4'.6 phényl-2 coumaranone-3 (III).



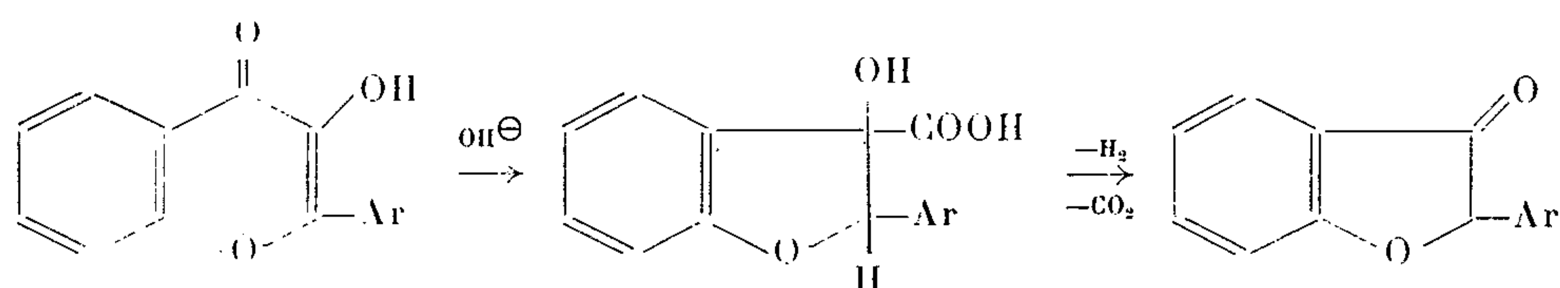
En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris la synthèse de composés du type (III) suivant la méthode décrite par Baker ([6]) c'est-à-dire par réaction de Hoesch entre le phloroglucinol et les cyanhydrines O-benzoylées des aldéhydes aromatiques, mais sans succès. Après plusieurs tentatives infructueuses d'halogénation en α de désoxybenzoïnes convenablement substituées, nous avons enfin réussi à obtenir la dihydroxy-4.6 phényl-2 coumaranone-3 (VII) par réaction de Hoesch entre le phloroglucinol (V) et l'α-bromophénylacétonitrile (VI) :



Le produit obtenu directement par hydrolyse de la cétimine se présente sous forme de plaques incolores, F 221-222° (Kof.). Analyse : $C_{14}H_{10}O_4$, calculé %, C 69,42; H 4,16; trouvé %, C 69,55; H 4,32. Son spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{éthanol}$ 286 mμ et son spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1681 cm^{-1} (KBr) présentent une analogie frappante avec ceux de la substance dérivée de la quercétine. En outre son acétylation conduit également à un triacétate aiguilles incolores, F 161° (Kof.). Analyse : $C_{20}H_{16}O_7$, calculé %, C 65,21; H 4,38; trouvé %, C 65,21; H 4,38, avec le même effet bathochrome en ultraviolet ($\lambda_{max}^{éthanol}$ 304 et 317 mμ) et disparition de la bande carbonyle en infrarouge.

Sur la base de ces premiers résultats, on peut donc considérer la structure (III) comme confirmée et se poser le problème de sa formation.

Le mécanisme le plus probable est une transposition benzilique du flavonol suivie d'une oxydation et décarboxylation de l'hydroxyacide intermédiaire :



Nous poursuivons cette étude en direction, d'une part, de la synthèse de (III), d'autre part, de la détermination du mode de substitution des flavonols nécessaire à cette voie nouvelle de dégradation alcaline.

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 981.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3593.

([3]) Dû à Mlle Chadenson.

([4]) Due au Professeur Birch.

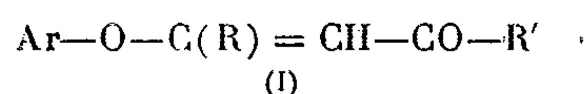
([5]) Déterminé et interprété par J. M. Lehn, au laboratoire du Professeur Ourisson.

([6]) *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1015.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

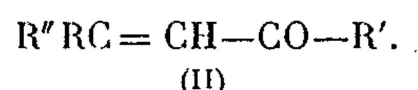
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse de composés carbonylés α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **René Gelin** et **Daniel Makula**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les composés carbonylés β-aryloxy α-éthyléniques du type



Ar—O—C(R) = CH—CO—R′
(I)

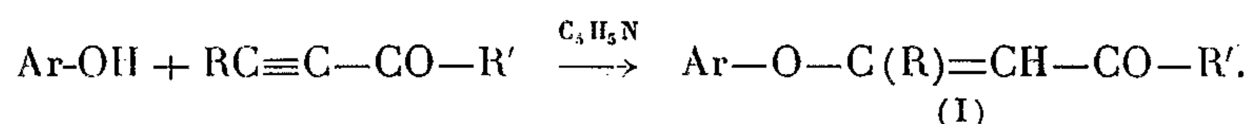
réagissent avec les organomagnésiens mixtes pour donner des aldéhydes ou des cétones α-éthyléniques :



R″RC = CH—CO—R′.
(II)

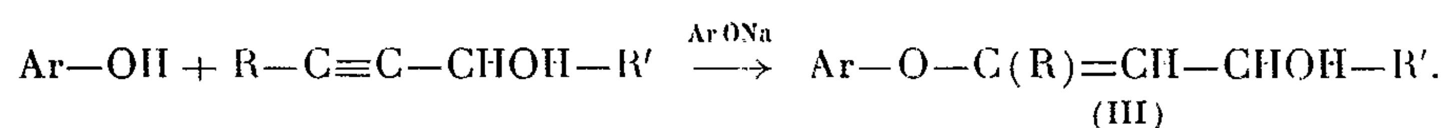
Les β-aryloxyaldéhydes ou cétones α-éthyléniques (I) sont préparés par trois méthodes :

1° Addition du phénol sur les composés carbonylés α-acétyléniques en présence de pyridine (brevet B. A. S. F.) [1] :



$$\text{Ar-OH} + \text{RC}\equiv\text{C—CO—R}' \xrightarrow{C_5H_5N} \text{Ar—O—C(R)=CH—CO—R}'. \quad \text{(I)}$$

2° Addition du phénol sur les alcools α-acétyléniques en présence de phénate de sodium (1 mole de phénol, 1 mole d'alcool, 1 mole de phénate de sodium préparé par dissolution du sodium dans le phénol). Le mélange réactionnel est chauffé durant 2 h à reflux (160° environ). L'alcool est extrait par l'éther en continu. Le rendement est de 50 à 60 %.



$$\text{Ar—OH} + \text{R—C}\equiv\text{C—CHOH—R}' \xrightarrow{\text{ArONa}} \text{Ar—O—C(R)=CH—CHOH—R}'. \quad \text{(III)}$$

Par addition de phénols sur l'alcool propargylique, nous avons synthétisé divers aryloxypropénols (III, R = R′= H).

Phénoxy-3 propénol-1 (III, Ar = C_6H_5, R′= H) : ($C_9H_{10}O_2$) : $É_2$ 115°; n_D^{25} 1,5343; d_4^{25} 1,0443. Calculé %, C 71,98; H 6,71; trouvé %, C 72,02; H 6,76.

Phényluréthane ($C_{16}H_{15}O_3N$) : F 71°; calculé %, N 5,20; trouvé %, N 5,46.

La structure du phénoxy-3 propénol-1 a été confirmée par hydrogénation catalytique en phénoxypropanol et oxydation en acide phénoxy-3 propionique connu [3].

o-crésoxy-3 propénol-1 (III, Ar = o-CH_3-C_6H_4, R′= H) ($C_{10}H_{12}O_2$) : $É_{0,1}$ 90°; n_D^{25} 1,5342; d_4^{25} 1,0565. Calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé %, C 72,87; H 7,46.

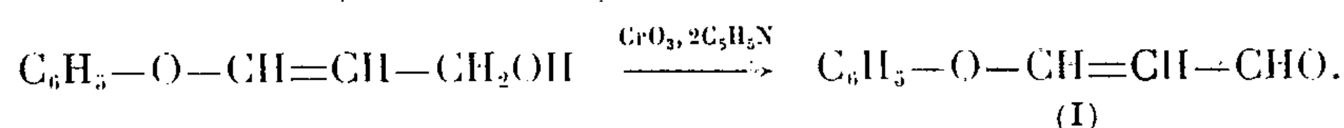
m-crésoxy-3 propénol-1 (III, Ar = m-CH_3—C_6H_4, R′= H) $C_{10}H_{12}O_2$) : $É_1$ 110°; n_D^{25} 1,5275; d_4^{25} 1,0630. Calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé %, C 73,34, H 7,39.

Phényluréthane ($C_{17}H_{17}O_3N$) : F 99°,5; calculé %, N 4,94; trouvé %, N 5,14.

p-crésoxy-3 propénol-1 (III, Ar = m-CH_3—C_6H_4, R′= H) ($C_{10}H_{12}O_2$): $É_1$ 104°; n_D^{25} 1,5282; d_4^{25} 1,0556. Calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé %, C 73,14; H 7,80.

Diméthyl-2′.4′ phénoxy-3 propénol-1 ($C_{11}H_{14}O_2$) : $É_{0,05}$ 82°; n_D^{25} 1,5264; d_4^{25} 1,0337. Calculé %, C 74,13; H 7,92; trouvé %, C 74,27; H 7,94.

Par oxydation du phénoxypropénol (III, Ar = C_6H_5, R = R′= H) au moyen du complexe CrO_3, 2 C_5H_5N [2], nous obtenons le phénoxy-propénal (I, R = R′= H) :



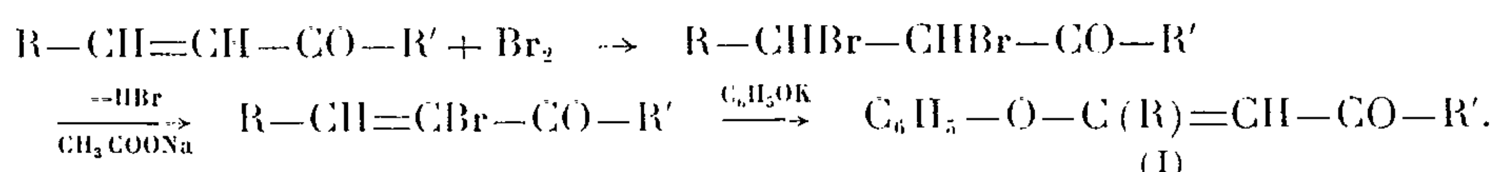
$$C_6H_5-O-CH=CH-CH_2OH \xrightarrow{CrO_3, 2C_5H_5N} \underset{(I)}{C_6H_5-O-CH=CH-CHO.}$$

Phénoxy-3 propénal ($C_9H_8O_2$) : $É_{15}$ 136°; n_D^{25} 1,5778; d_4^{25} 1,0983. Litt. [1] : $É_{14}$ 128-142°; $É_{0,3}$ 100°.

Semicarbazone ($C_{10}H_{11}O_2N_3$) : F 185°; calculé %, C 58,53; H 5,40; N 20,48; trouvé %, C 58,62; H 5,79; N 20,68.

Phénoxy-3 phényl-3 propène-2 al-1 (I, R = C_6H_5, R′= H) ($C_{15}H_{13}O_2$) : $É_3$ 180°; F 88°. Calculé %, C 80,33; H 5,39; trouvé %, C 80,30; H 5,26.

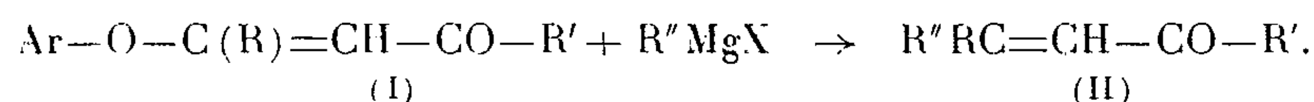
3° Action du phénate de potassium sur les composés carbonylés mono-halogénés éthyléniques (V) sans isolement du dérivé acétylénique intermédiairement formé (1, 1 mole de potasse en solution dans 3,5 moles de phénol pour une mole de dérivé monobromé éthylénique) :



$$R-CH=CH-CO-R' + Br_2 \rightarrow R-CHBr-CHBr-CO-R'$$
$$\xrightarrow[CH_3COONa]{-HBr} R-CH=CBr-CO-R' \xrightarrow{C_6H_5OK} \underset{(I)}{C_6H_5-O-C(R)=CH-CO-R'.}$$

Diphényl-1.3 phénoxy-3 propène-2 one-1 ($C_{21}H_{16}O_2$) : $É_{0,2}$ 185°; F 135°,5.

Les β-aryloxyaldéhydes ou cétones α-éthyléniques réagissent à basse température (au-dessous de — 10°) avec les organomagnésiens mixtes pour donner des aldéhydes ou des cétones α-éthyléniques :



$$\underset{(I)}{Ar-O-C(R)=CH-CO-R'} + R''MgX \rightarrow \underset{(II)}{R''RC=CH-CO-R'.}$$

Nos essais ont porté sur les composés (I) suivants :



$$R = H, CH_3, C_6H_5, \qquad R' = H, CH_3, C_6H_5$$

et divers magnésiens :



$$R'' = C_2H_5, C_6H_5, p-CH_3-C_6H_4, C_6H_5-CH_2, CH_2=CH-CH_2, CH\equiv C-CH_2.$$

Les rendements atteignent 80 % avec R″= C_6H_5, ils sont inférieurs lorsque R″ est aliphatique (25 à 50 %).

Exemples d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques obtenus :

Avec le phénoxy-3 propénal :

Aldéhyde cinnamique : par action du bromure de phénylmagnésium. Semicarbazone F 215°; litt. 215° ([4]).

Pentène-2 al-1 : par action du bromure d'éthylmagnésium. Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 159°,5; litt. 160° ([5]).

Phényl-4 butène-2 al-1 : par action du bromure de benzylmagnésium. Semicarbazone : F 209°; litt. 210° ([6]).

Avec le phénoxy-3 phényl-3 propène-2 al-1 :

Diphényl-3.3 propène-2 al-1 : par action du bromure de phénylmagnésium. Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 203°; litt. F 203 ([7]).

Diphényl-3.4 butène-2 al-1 : par action du bromure de benzylmagnésium. ($C_{16}H_{14}O$) : E_3 178°; F 76°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : ($C_{22}H_{18}O_4N_4$) F 175°,5.

D'autres aldéhydes et cétones α-éthyléniques seront décrits ultérieurement.

Cette réaction des magnésiens sur le phénoxypropénal est à rapprocher de celle décrite par Jutz sur le N-méthylanilidopropénal ([8]).

(*) Séance du 20 mai 1964.

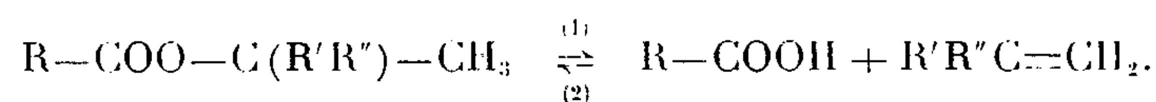
([1]) B. A. S. F., Brevet allemand n° 948-872 (septembre 1956).
([2]) H. H. Sister, W. C. L. Ming, E. Meter et F. R. Hurley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 427 et 446.
([3]) S. G. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2708.
([4]) Young et Witham, *J. Chem. Soc.*, 77, p. 230.
([5]) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 461.
([6]) C. Prévost et H. Robert, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, p. 225.
([7]) S. M. McElvain et L. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2657.
([8]) C. Jutz, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1867.

(*Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique des esters d'alcools tertiaires*. Note (*) de M. **André Chablay**, transmise par M. Georges Champetier.

Une précédente étude ([1]) de l'estérification des premiers termes des alcools acycliques saturés tertiaires nous conduit à étudier la décomposition thermique des esters acétiques correspondants et de quelques-uns de leurs homologues supérieurs.

La principale perturbation de la réaction d'estérification des alcools tertiaires consiste en la décomposition réversible, sous l'action de la chaleur, de l'ester formé en acide et carbure éthylénique :

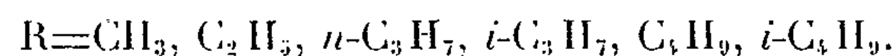


$$R-COO-C(R'R'')-CH_3 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} R-COOH + R'R''C=CH_2.$$

Cet équilibre, étudié par nous-même ([2]) dans le cas de l'acide acétique et du triméthyléthylène, montre, entre autres, que la réaction (1) est beaucoup plus rapide que la réaction (2); ceci nous a amenés à étudier plus spécialement la décomposition thermique des esters acétiques des premiers termes des alcools saturés tertiaires.

La première étude, en ce sens, a été ébauchée par Menschutkine ([3]) et nous n'avons pas connaissance qu'une étude systématique de cette décomposition ait été, depuis effectuée.

Nos recherches ont porté sur les esters des carbinols $(CH_3)_2C(OH)-R$ avec



$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ n\text{-}C_3H_7,\ i\text{-}C_3H_7,\ C_4H_9,\ i\text{-}C_4H_9.$$

Ils ont été préparés par l'action de l'anhydride acétique sur le carbinol correspondant, obtenu lui-même par synthèse magnésienne; il est à remarquer que le dernier ne semble pas avoir été mentionné à ce jour.

Leurs caractéristiques sont les suivantes :

R.	É (°C).	n_D^{21}.
CH_3	$É_{760}$ 97,6-97,7	1,3870
C_2H_5	$É_{86}$ 61,5	1,3992
n-C_3H_7	$É_{25}$ 50	1,4052
i-C_3H_7	$É_{96}$ 78,5-79	1,4090
n-C_4H_9	$É_{25}$ 65,5-65	1,4116
i-C_4H_9	$É_{73}$ 85,5-86,5	1,4119

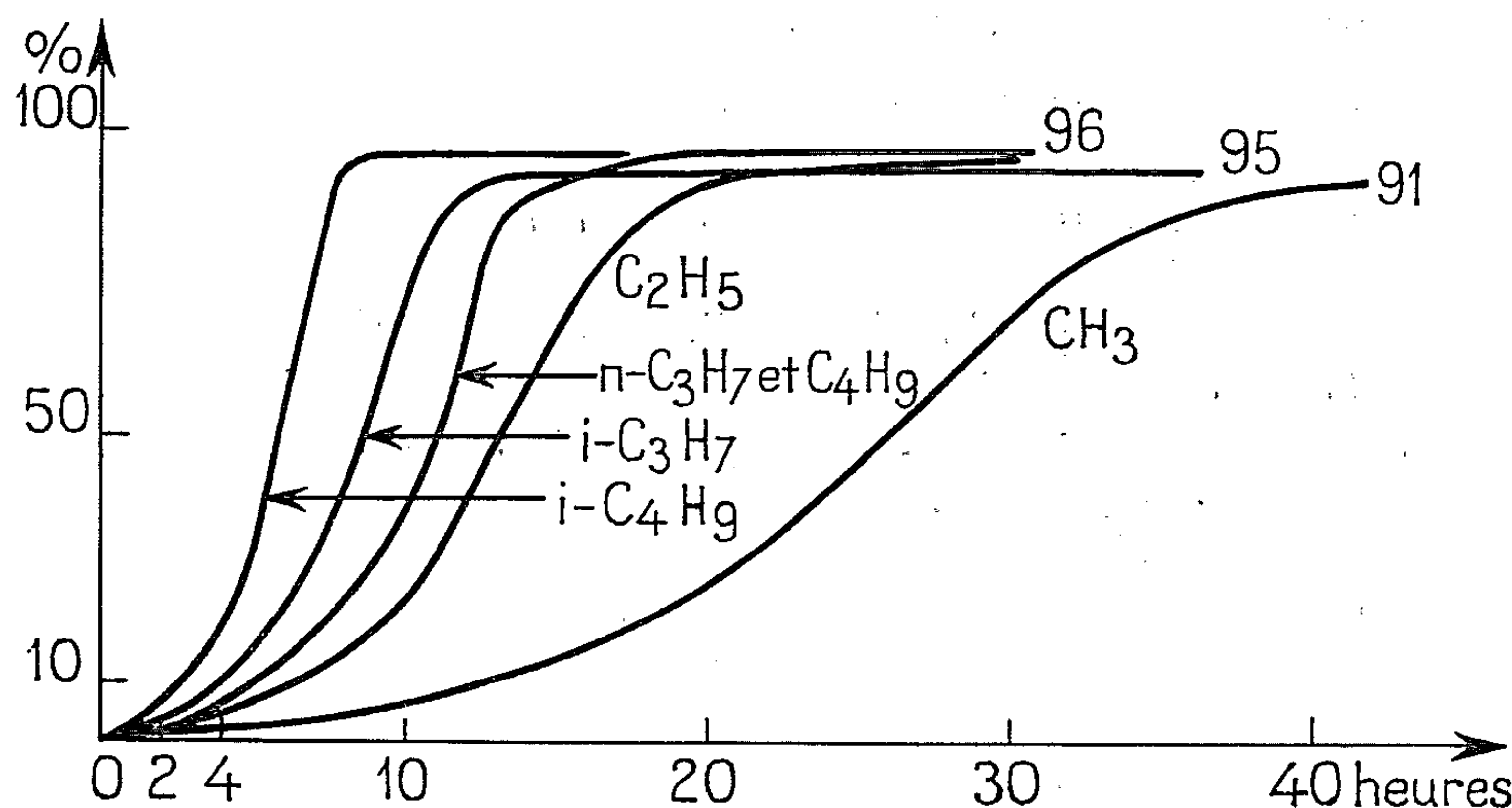
Nous avons opéré en petits tubes scellés, à 175 ± 1°C, sur des quantités de l'ordre de 2 à 3 millimoles; les déterminations, se ramenant à un simple

dosage acidimétrique, sont résumées dans les tableaux et graphiques ci-après, donnant, en fonction du temps, le pourcentage d'ester décomposé :

Temps (h).	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.	n-C_4H_9.	i-C_4H_9.
2	1,7	2,2	3,0	4,4	3,2	6,9
3	–	–	–	–	–	13,5
4	–	–	–	11,6	8,1	22,3
5	2,2	7,2	10,3	–	10,5	37,8
6	–	–	–	24,9	14,0	58,0
7	–	–	18,7	–	18,6	79,0
8	–	15,8	–	43,8	23,7	95,2
9	–	–	33,4	–	38,8	–
10	7,4	24,6	46,4	72,8	49,2	96,0
12	9,2	40,5	61,3	89,7	69,8	96,0
13	10,4	–	83,2	–	81,1	–
15	13,1	70,5	–	–	90,4	–
17	17,3	85,8	–	–	–	–
20	29,8	92,7	95,7	–	–	–
24	46,1	94,9	95,4	95,1	93,4	96,2
30	69,5	–	–	–	–	–
48	90,8	95,8	95,7	95,8	94,1	95,8
120	91,0	96,1	96,2	96,2	95,4	96,4
>120	91,3	96,1	95,8	96,3	95,4	96,4

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

1° Après un départ relativement lent, la réaction s'accélère rapidement à partir d'un seuil, variable avec chaque ester (environ 10 à 15 %), accélération due, ainsi que nous l'avons constaté expérimentalement, à une autocatalyse de la réaction par l'acide formé.



Les courbes obtenues présentent toutes un point d'inflexion correspondant à un maximum de vitesse se situant aux environs de 50 à 60 % d'ester transformé.

2° Sauf pour le premier terme, où elle est égale à 91 %, la limite a pour valeur 95 ou 96 %.

3° La vitesse de décomposition de l'ester augmente au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série, et semble se stabiliser, tout au moins en ce qui concerne les chaînes normales, à partir de $R = C_3H_7$.

A nombre égal d'atomes de carbone, c'est l'isomère à chaîne ramifiée qui manifeste la plus grande vitesse, et les esters à chaîne ramifiée sont beaucoup plus instables à la chaleur que les esters à chaîne normale : l'obtention, en particulier, de l'acétate de diméthylisobutylcarbinol nous a imposé de travailler, tant pour la préparation que pour la purification, à des températures ne dépassant pas 80°.

Remarques. — La vitesse de décomposition de ces esters étant très sensible aux variations, même faibles, et pratiquement inévitables, de nombreux facteurs (température, composition du verre, etc.), il est évident que les résultats concernant les vitesses ne peuvent être valables que dans le sens d'une comparaison des divers esters entre eux, et non d'une manière absolue, et que, bien que nous nous soyions toujours placés dans les mêmes conditions expérimentales, les déterminations, aux environs du point d'inflexion, ne sont reproductibles qu'à quelques unités de pourcentage près.

Les résultats obtenus pour les limites expliquent la faiblesse des limites d'estérification des alcools tertiaires, mais non leur variation d'un alcool à l'autre; nous nous proposons d'étudier les autres causes perturbatrices de cette estérification.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) A. CHABLAY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2528.

(2) A. CHABLAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2722.

(3) *Ber.*, 15, 1882, p. 2512.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Travaux pratiques de Chimie organique, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 1er avril 1964.)

Note présentée le 16 mars 1964, de Mlle *Huguette Gonçalves* et M. *Jean Barrans*, Recherches sur les amino-3 amidoximes. Passage des dérivés acylés de l'amino-3 propanamidoxime aux oxadiazoles-1.2.4 correspondants. Action des aldéhydes sur l'amino-3 propanamidoxime :

Page 3508, 3e ligne, *au lieu de* F (°F), *lire* F (°C);
» » 9e ligne, *au lieu de* É 142-143, *lire* F 142-143;
» » 10e ligne, *au lieu de* acémidoxime, *lire* acétamidoxime.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1964.)

Note présentée le 13 avril 1964, de M. *Paul Cordier* et Mlle *Édith Brändli*, Étude du comportement de l'acide benzylidène-cyanacétique vis-à-vis de cétones aromatiques :

Page 4093, 18e ligne du texte, *au lieu de* -diphényl ε-cétocaproïque, *lire* -diphényl δ-cétocaproïque.



CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructures protoplasmiques des vaisseaux du métaxylème de* Cucurbita pepo *au cours de leur différenciation.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance diamétrale rapide et l'excessive hydratation qui caractérisent la différenciation des vaisseaux retentissent fortement sur la morphologie des constituants protoplasmiques, dont l'évolution comporte une intense activité d'élaboration et une dégénérescence tardive.

Si l'infrastructure des différenciations membranaires secondaires des vaisseaux a été l'objet de nombreuses études, depuis l'emploi du microscope électronique, l'évolution des constituants protoplasmiques a été presque entièrement négligée jusqu'à ce jour. Nous résumerons, dans cette Note, quelques aspects du comportement des infrastructures vivantes, au cours de la différenciation des éléments de vaisseaux du métaxylème dans les entre-nœuds de Courge.

Ces vaisseaux ont une ornementation de type rayé et les cellules qui les constituent sont séparées, jusqu'à la fin de leur différenciation, par des membranes à peu près exactement transversales. A la fin de la dégénérescence du protoplasme, l'aire centrale de ces membranes s'effondre en formant une large perforation, limitée seulement par un anneau périphérique étroit.

La différenciation de ces éléments de vaisseaux ne comporte pas de croissance terminale intrusive, elle est essentiellement caractérisée par un accroissement diamétral presque aussi excessif que dans le cas des vaisseaux secondaires, mais auquel s'ajoute un allongement, en harmonie avec celui de l'entre-nœud. L'accroissement de volume paraît être lié à une absorption d'eau massive et l'hydratation du protoplasme provoque des modifications considérables des structures vivantes dans les futurs éléments vasculaires.

Dès le début de la différenciation, l'augmentation du diamètre est accompagnée d'une hypertrophie du noyau (*fig.* 1), qui précède les différenciations membranaires. Tandis que les chromocentres sont encore inchangés, le nucléole grandit fortement (*fig.* 1), ce qui indique que l'accroissement nucléaire n'est pas seulement une hydratation, mais constitue le prélude d'une forte activité métabolique. D'ailleurs, le cytoplasme se montre *très basophile* (*fig.* 1) et le demeurera jusqu'à l'achèvement des différenciations membranaires latérales (*fig.* 2 et 3). Il se diluera ensuite, peu à peu, laissant apparaître de mieux en mieux la texture fibrillaire et hélicoïdale des fibrilles hyaloplasmiques sur lesquelles sont fixés les ribosomes, habituellement décrits comme « libres » dans le cytoplasme (*fig.* 5, *h*). A la fin de la différenciation, ces structures disparaissent, ne laissant

subsister, dans le cytoplasme dégénérescent, que les systèmes membranaires plasmiques (*fig.* 9). De même, dans le noyau hypertrophié et devenu intensément lobé (*fig.* 8), le nucléoplasme s'appauvrit, puis le nucléole semble s'effriter; plus tardivement, les chromocentres deviennent moins denses et lacuneux. Nous n'avons pas saisi la fin de la dégénérescence nucléaire.

Le réticulum endoplasmique devient très abondant, à la fois sous la forme « rough » et sous la forme « smooth », au début de la différenciation des éléments de vaisseaux, surtout dans le cytoplasme périphérique où il forme de nombreux saccules fortement anastomosés. (*fig.* 3, 4, 6, 7, *re*). Mais il se trouve parmi les constituants qui réagissent le plus tôt par hypertrophie à l'hydratation de la cellule. Les portions « smooth » se renflent les premières (*fig.* 7), mais la dilatation devient bientôt générale (*fig.* 5) et le réticulum se résout finalement en innombrables vésicules de dimensions diverses, reconnaissables à leurs contours irréguliers et souvent sinueux (*fig.* 9).

Les modifications morphologiques de l'appareil de Golgi sont peut-être les plus précoces et les plus constantes. Chaque dictyosome, et leur nombre devient particulièrement grand, forme une profusion de vésicules golgiennes

EXPLICATION DES FIGURES.

Cucurbita pepo. Entre-nœuds jeunes.
Fixation : OsO_4, par injection dans la cavité médullaire;
inclusion : araldite; contrastant : $KMnO_4$.

Légendes : *d*, dictyosomes; *m*, mitochondries; *md*, mitochondries dilatées (hydratées); *ml*, membrane latérale; *mv*, mitochondrie vésiculisée; *n*, noyau; *nu*, nucléole; *o*, ornementation de membrane secondaire; *p*, plastes; *pch*, prochromosomes; *pe*, pellicule ectoplasmique; *re*, réticulum endoplasmique; *t*, tonoplaste; *v*, vacuole centrale; *vg*, vésicules golgiennes.

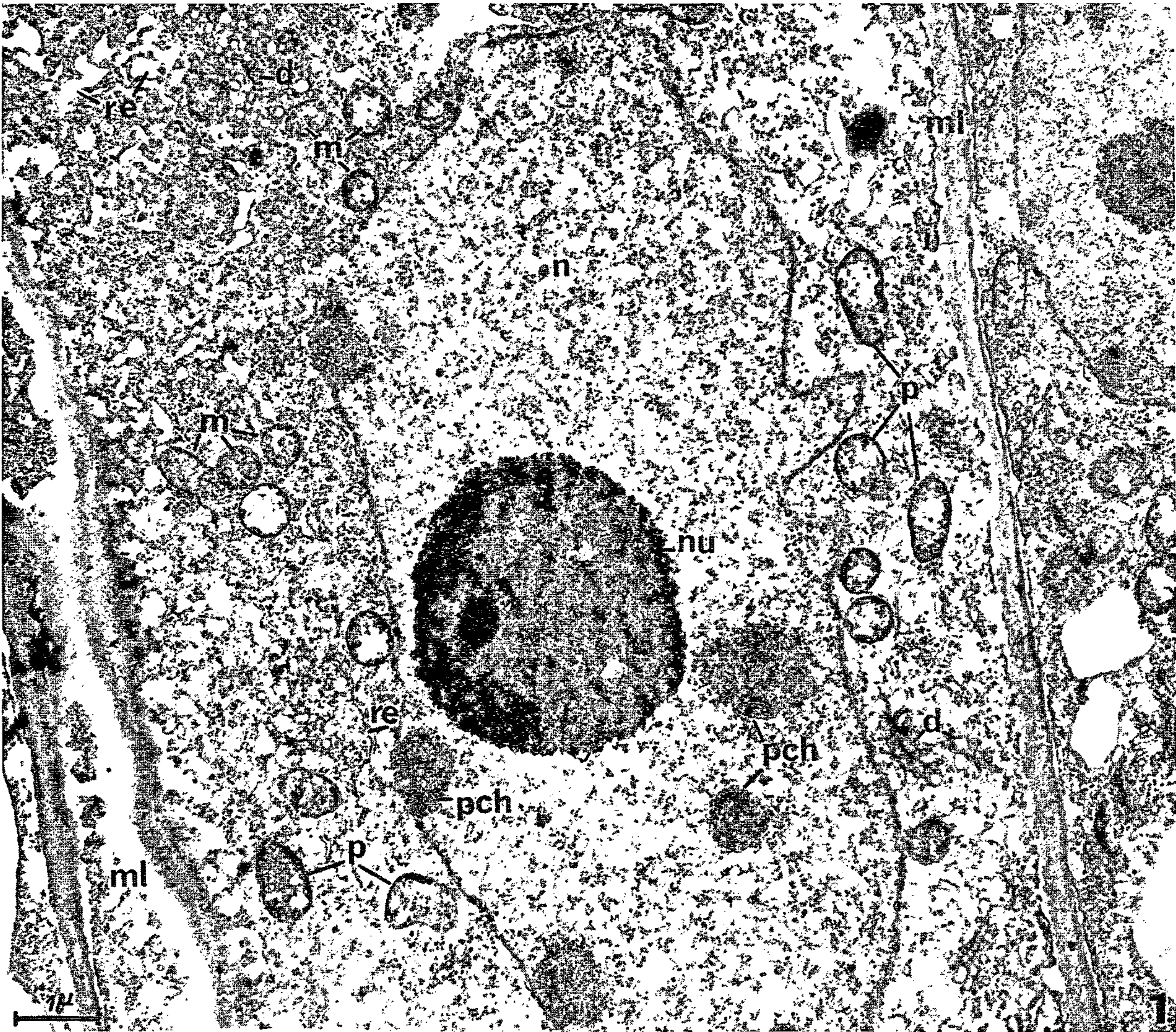
N. B. : Par suite des nécessités de mise en planches, l'orientation des figures 2, 6, 7 et 9 est perpendiculaire à celle des figures 1, 3, 4 et 5.

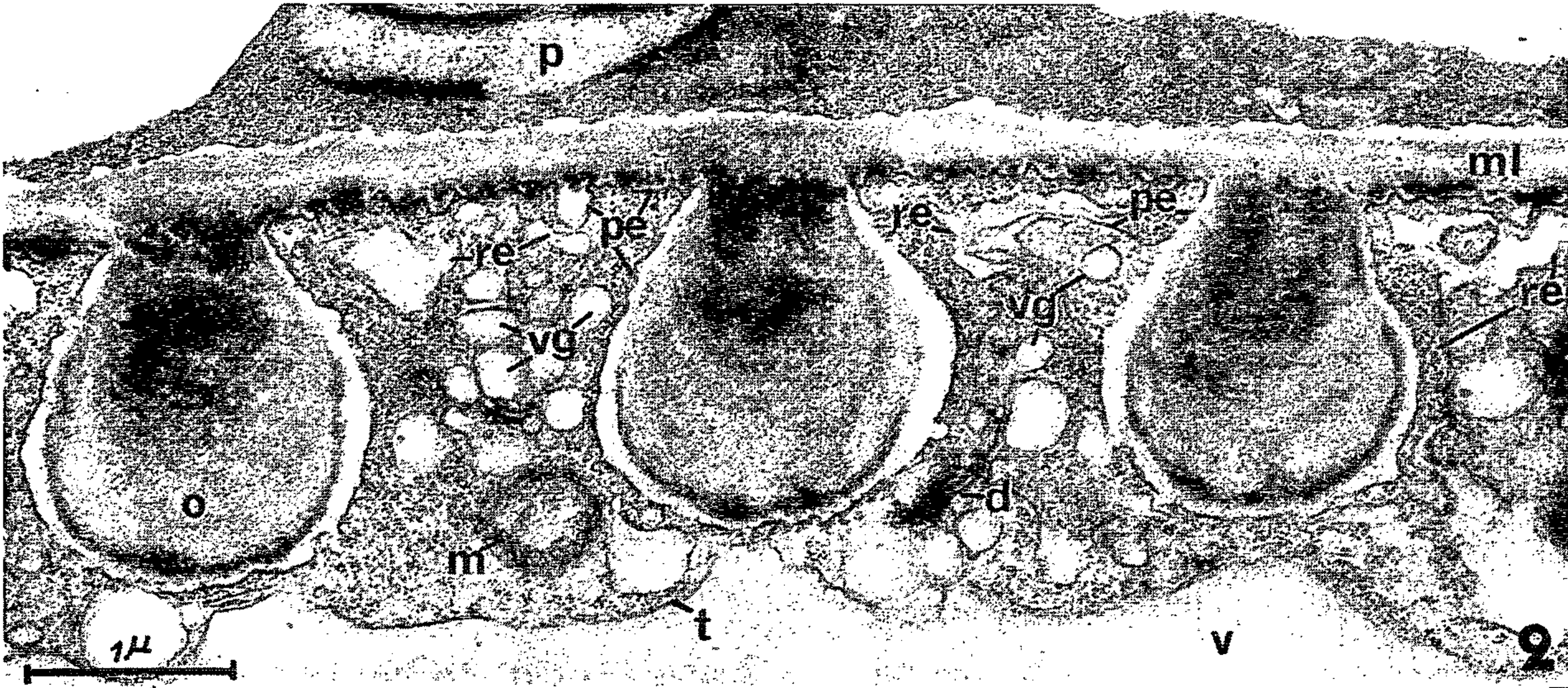
Fig. 1. — Futur élément de vaisseau, avant les différenciations membranaires. Cytoplasme encore dense, noyau déjà hypertrophié, nucléole volumineux (section latérale, subtangentielle) (G × 11 000).

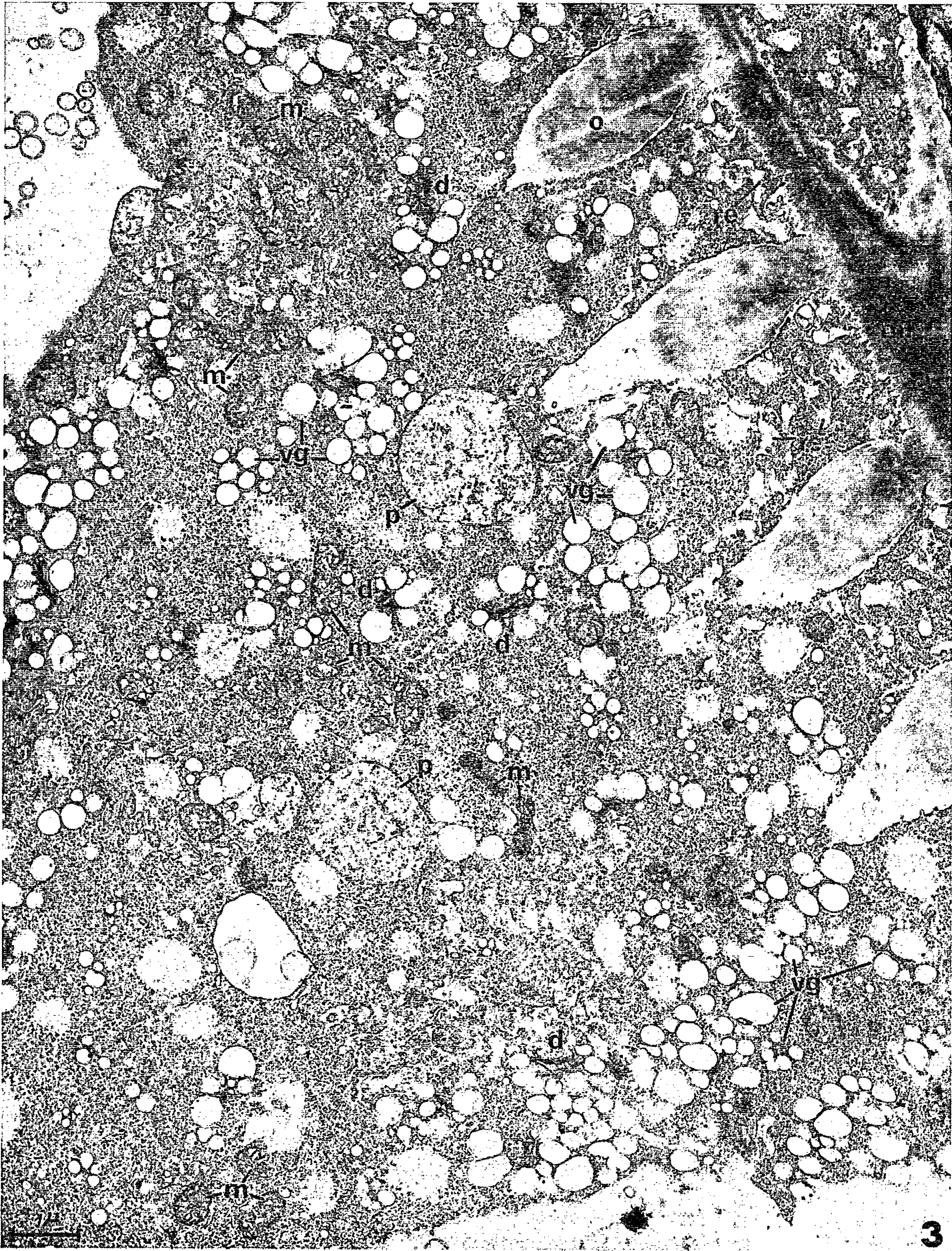
Fig. 2. — Élément de vaisseau en cours de différenciation (section sensiblement médiane); fragment de membrane latérale et de cytoplasme pariétal dense; sinuosités de la pellicule ectoplasmique et dilatations voisines du réticulum; nombreuses vésicules golgiennes; zone claire entre la pellicule ectoplasmique et la paroi cellulosique (G × 21 000).

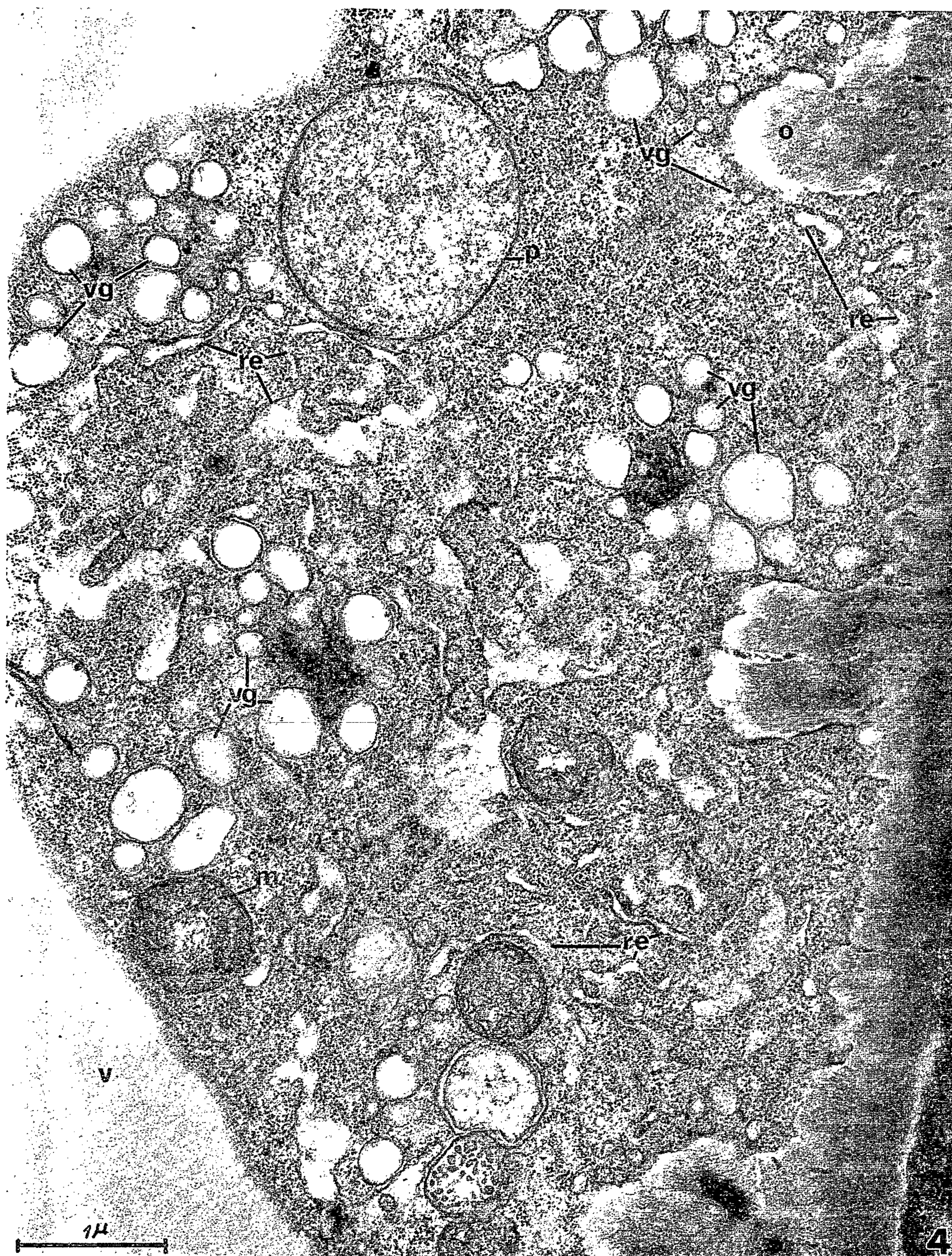
Fig. 3. — Aire cytoplasmique d'un vaisseau en cours de différenciation (section subtangentielle). Cytoplasme dense; *r. e.* abondant près des ornementations pariétales; nombreuses vésicules golgiennes; plastes indifférenciés (G × 10 500).

Fig. 4. — Id. au début des élaborations membranaires secondaires; *r. e.* abondant et ramifié; cytoplasme très riche en ribosomes; nombreuses vésicules golgiennes, dont certaines, surtout des petites, au voisinage immédiat des élaborations pariétales secondaires (G × 25 000).


re
d
m
ml
n
p
m
nu
re
d
pch
pch
p
ml
1μ
1

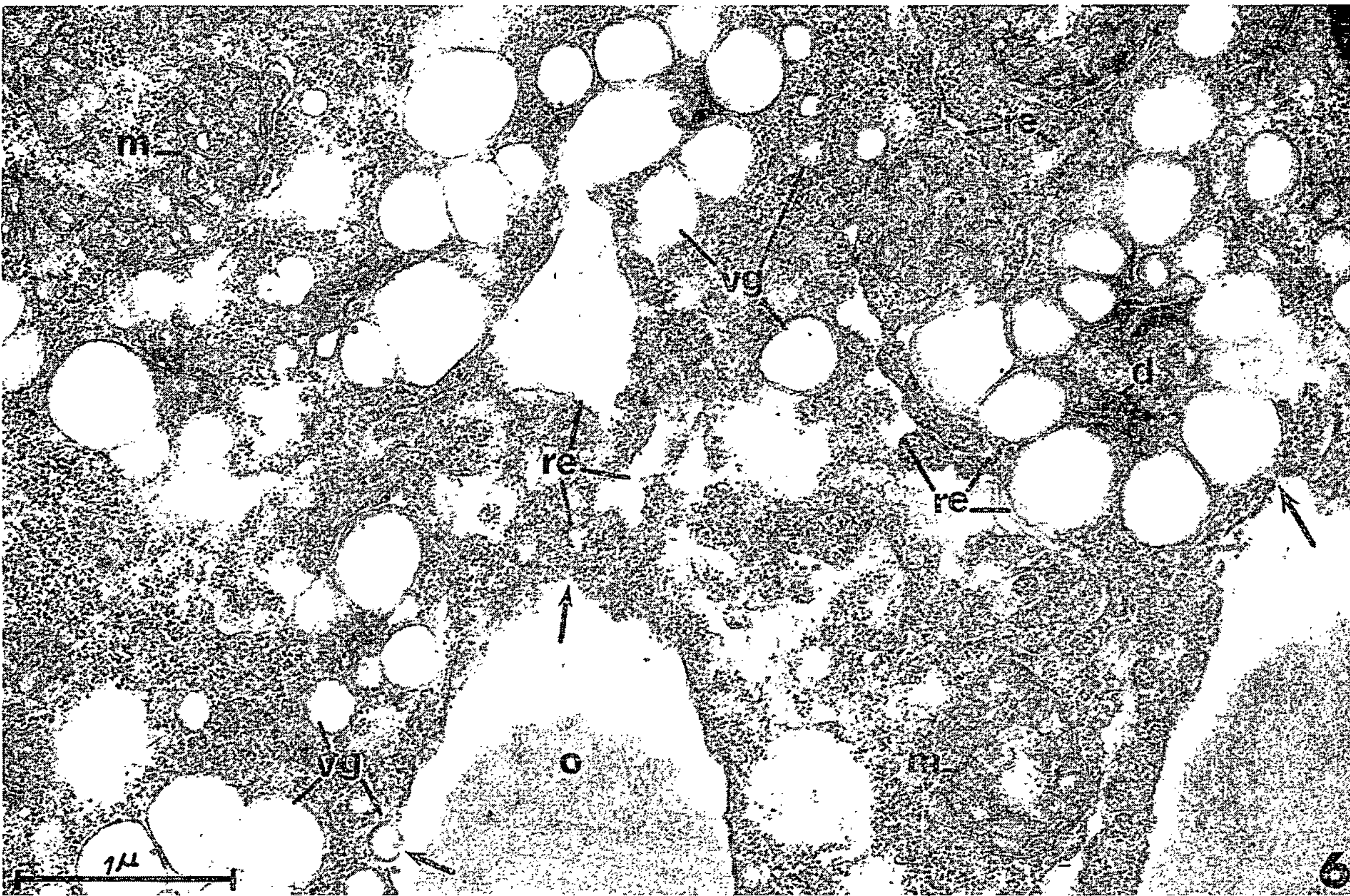

p
ml
re
pe
re
pe
re
vg
vg
d
o
m
t
v
1μ
2

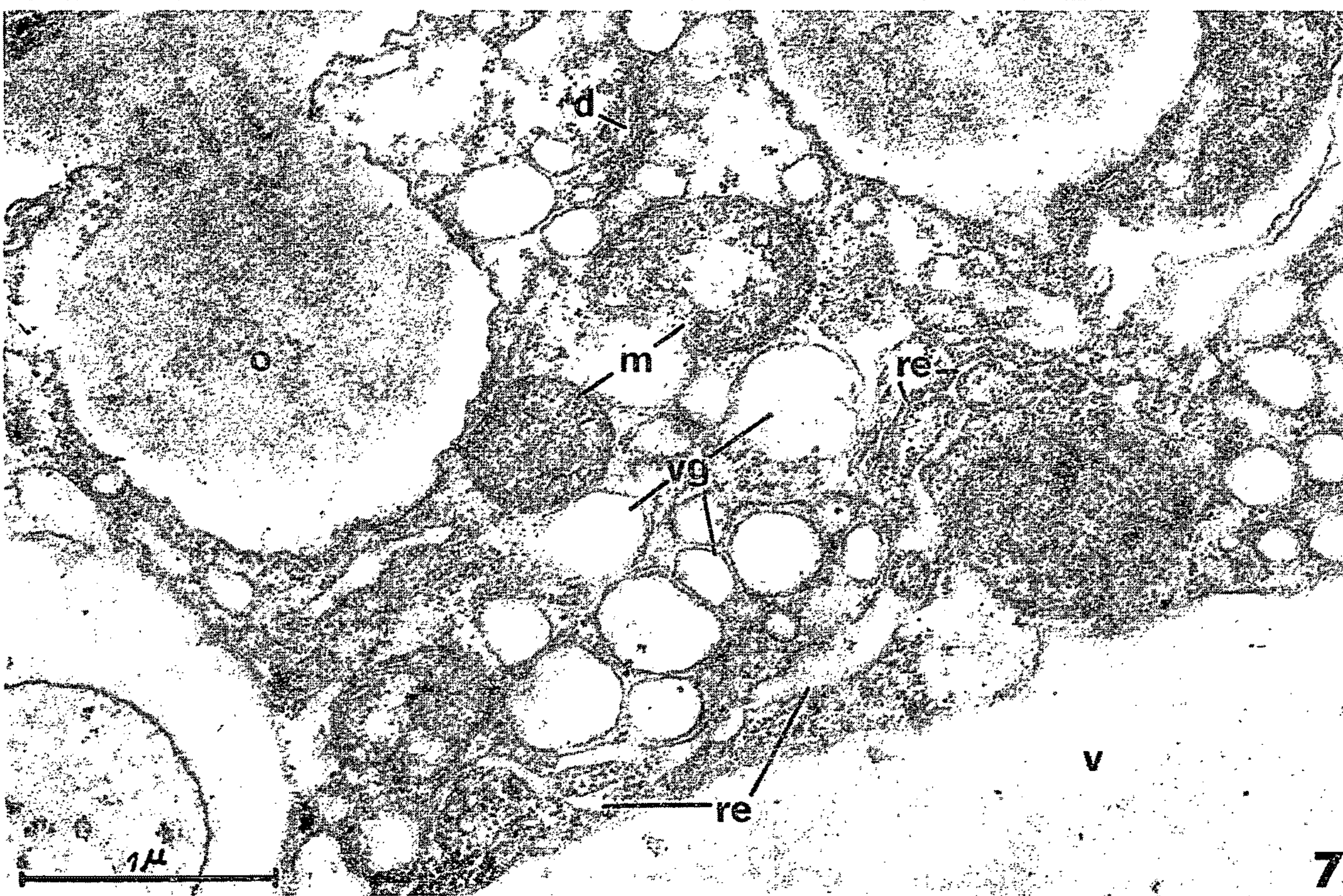

m
o
d
re
m
vg
vg
p
d
m
d
p
m
vg
d
m
3

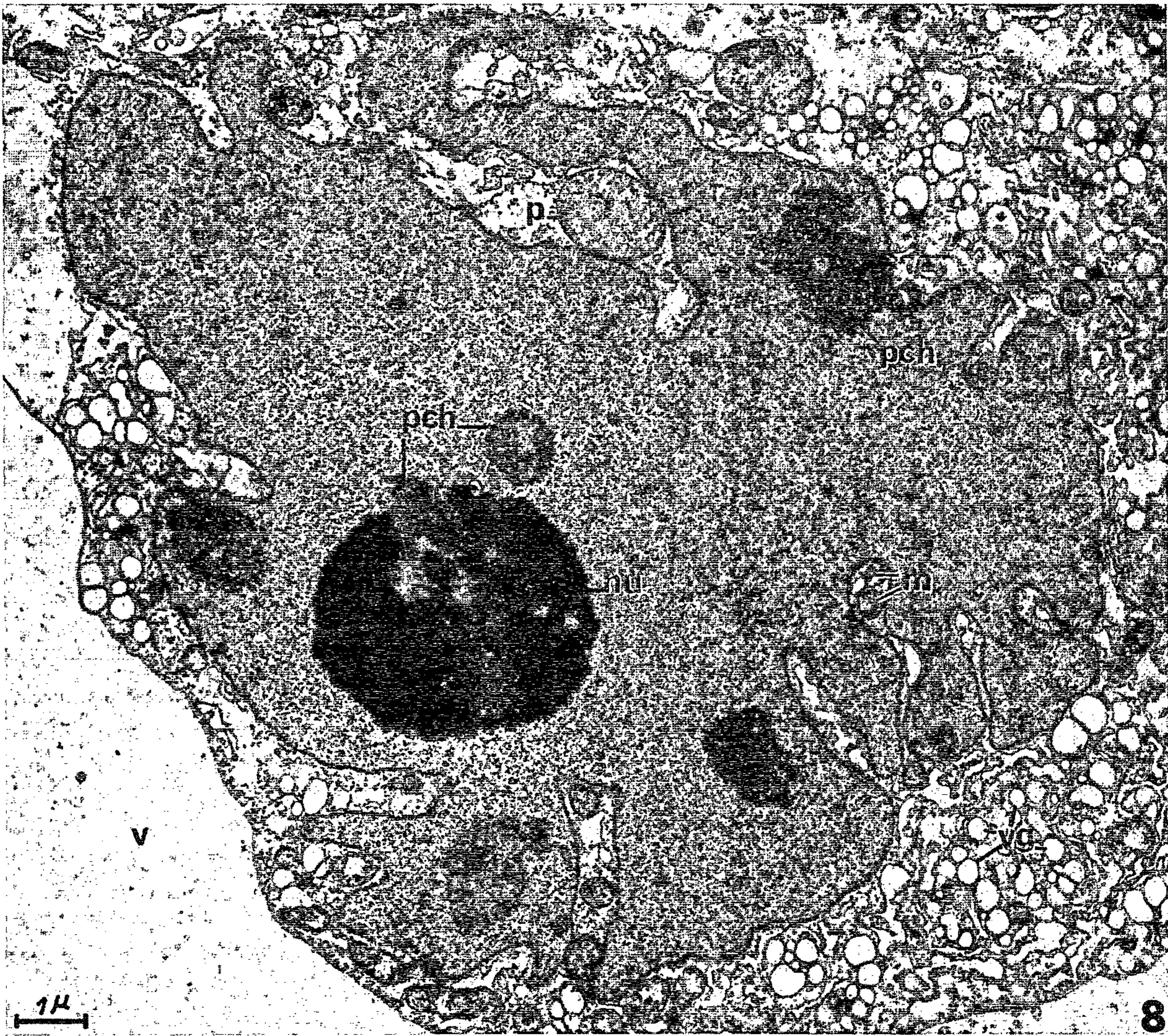

o
vg
p
vg
re
re
vg
vg
m
re
v
1μ
4

*


md
h
m
d
re
vg
re
h
p
md
h
vg
re
o
0,5 μ
5


m
re
vg
d
re
re
o
m
vg
1μ
6


d
o
m
re
vg
v
re
1μ
7


p
pch
pch
nu
m
v
vg
1µ
8

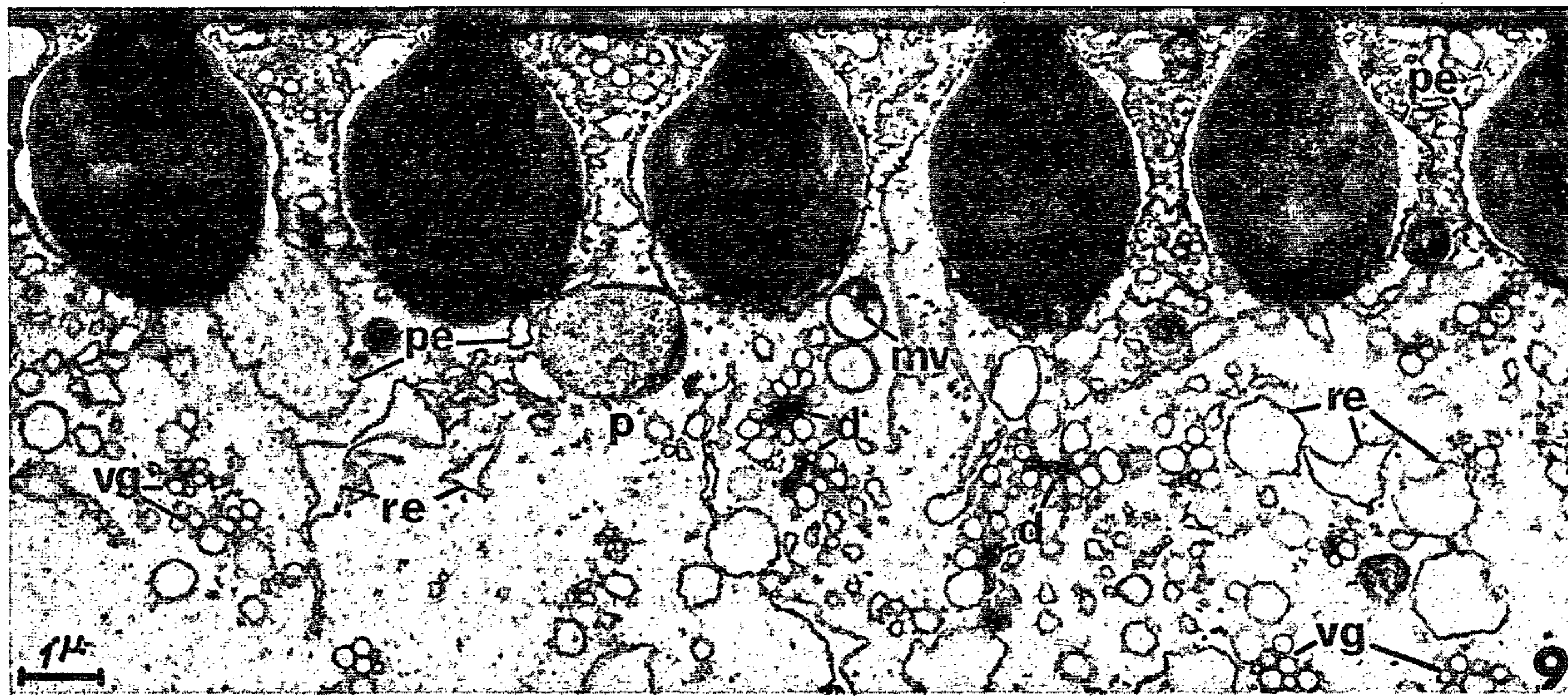

pe
pe
mv
p
d
vg
re
re
d
vg
1µ
9

Fig. 5. — Aspects du cytoplasme en cours de dilution. Disposition des ribosomes sur des fibrilles plus ou moins hélicoïdales (*h*); vésiculisation du *r. e.* et de certaines mitochondries. Petites vésicules golgiennes au voisinage des élaborations secondaires (G × 34 000).

Fig. 6. — Intrication des vésicules golgiennes et du *r. e.* Contacts de vésicules golgiennes ou de *r. e.* avec la pellicule ectoplasmique (flèches), à la surface des ornementations membranaires, préludant à leur incorporation dans la paroi secondaire (flèche de gauche); cytoplasme très riche en ribosomes (G × 25 000).

Fig. 7. — État moyen de différenciation membranaire et de dilution cytoplasmique; *r. e.* dilaté surtout dans les parties lisses; nombreuses vésicules golgiennes; pellicule ectoplasmique sinueuse et zone claire continue autour des ornementations (G × 30 000).

Fig. 8. — Noyau lobé d'élément de vaisseau en cours de différenciation. Mitochondries et plastes entre les lobes; *r. e.* et vésicules golgiennes abondants (G × 9 400).

Fig. 9. — Cytoplasme dilué et dégénérescent d'un vaisseau en fin de différenciation. Persistance presque exclusive des diverses membranes plasmiques, dans un hyaloplasme vestigial (G × 7 800).

plus ou moins sphériques, qui s'amassent en groupes serrés autour des empilements lamellaires, au point de conférer une structure alvéolaire à de vastes régions de cytoplasme (*fig.* 2, 3, 4, 6 à 9, *d*, *vg*). Ces vésicules sont ensuite égrenées dans le cytoplasme, où elles se mêlent aux vésicules du réticulum endoplasmique. Elles se reconnaissent pourtant à leur contour plus régulier et au fait qu'aucune trace de leur contenu n'est perceptible, dans nos préparations. On en trouve jusqu'à l'extrême dégénérescence du cytoplasme (*fig.* 9). Elles sont fréquemment en étroit contact avec le réticulum endoplasmique, ce qui suggère d'hypothétiques échanges (*fig.* 5 et 6).

Les deux systèmes contractent également d'étroites relations avec la pellicule ectoplasmique (exemple : *fig.* 6, flèches) et cette dernière est, en général, extrêmement tourmentée de sinuosités de divers aspects (*fig.* 2, 3, 4). Nous étudierons ces rapports à propos des différenciations membranaires.

Les chondriosomes, où se mêlent de courtes mitochondries et des éléments allongés, ont une structure banale; ils sont moyennement pourvus de crêtes sinueuses et de tubules (exemples : *fig.* 3, 4, 5, *m*). Ils subissent tôt les effets de l'hydratation, qui forme un espace clair central (*fig.* 5, *md*) ou même les flanque d'énormes vésicules (*fig.* 9, *mv*).

Quant aux plastes, ils se distinguent aisément des chondriosomes par leurs dimensions très supérieures et leur contenu granuleux, presque homogène, extrêmement pauvre en crêtes ou en tubules (*fig.* 1, 3, 4, 5, *p*). Dans les vaisseaux de métaxylème, ils ne nous ont pas montré d'amidon, alors que les plastes des futurs vaisseaux secondaires des mêmes échantillons en possédaient généralement.

Ces plastes n'évoluent guère qu'en s'hypertrophiant (cf. *fig.* 1 et 3) et dégénèrent avec les restes de membranes plasmiques, après éclaircissement de leur contenu.

Enfin, l'hydratation du cytoplasme repousse peu à peu le tonoplaste, vers le milieu des cellules. Ce tonoplaste finit par se détacher du cytoplasme et par se reployer en produisant de nombreuses ampoules qui meublent la cavité cellulaire. Il disparaît en se résolvant ainsi en vésicules qui se mêlent aux autres restes membranaires plasmiques.

L'évolution des éléments de vaisseaux est donc une association complexe d'une extraordinaire activité d'élaborations, sur laquelle nous reviendrons, et d'un épuisement des constituants vivants, dilués par l'excessive hydratation des cellules.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'activité cytostatique du cyclophosphamide sur les racines de Blé caféinées.* Note (*) de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

Les racines de Blé cultivées, pendant les premières 24 h à 37°C et ensuite 24 h à 25°C, sur des solutions millimolaires de caféine additionnées de 0,1-0,15 g % de cyclophosphamide et de 0,40 g % de ClNa, peuvent constituer par les anomalies mitotiques survenues dans leur méristème, un test de l'activité cytostatique de ce produit anticancéreux.

Le cyclophosphamide, dénommé aussi Endoxan (R) ou Cytoxan (R), est le N, N-bis-(β-chloréthyle)-N'-O-propylène-phosphoramide. Ce produit antitumoral n'agit qu'au niveau des tissus cancéreux riches en phosphamidases et phosphatases; sous l'action de ces enzymes le cyclophosphamide met en liberté son groupement cytostatique, c'est-à-dire la moutarde azotée et l'acide amino-propylène-orthophosphorique.

Il faut noter également que ce produit exerce une faible action radiomimétique sur les cultures des cellules tumorales.

Chez les végétaux, suivant les concentrations utilisées et la durée de son action, le cyclophosphamide produit des effets mitodépressifs et les anomalies mitotiques sont assez rares, marquées par des fragmentations des chromosomes et des cinèses étoilées [3]. Les altérations des chromosomes végétaux s'accentuent sous l'influence des solutions de cyclophosphamide préalablement chauffées 5 à 8 mn à 45 ou 90°C [4].

Le manque d'activité du cyclophosphamide sur les cellules cancéreuses cultivées *in vitro* justifie la difficulté que soulève la question du contrôle rapide de l'activité cytostatique de ce produit, qui connaît actuellement une grande utilisation en cancérologie.

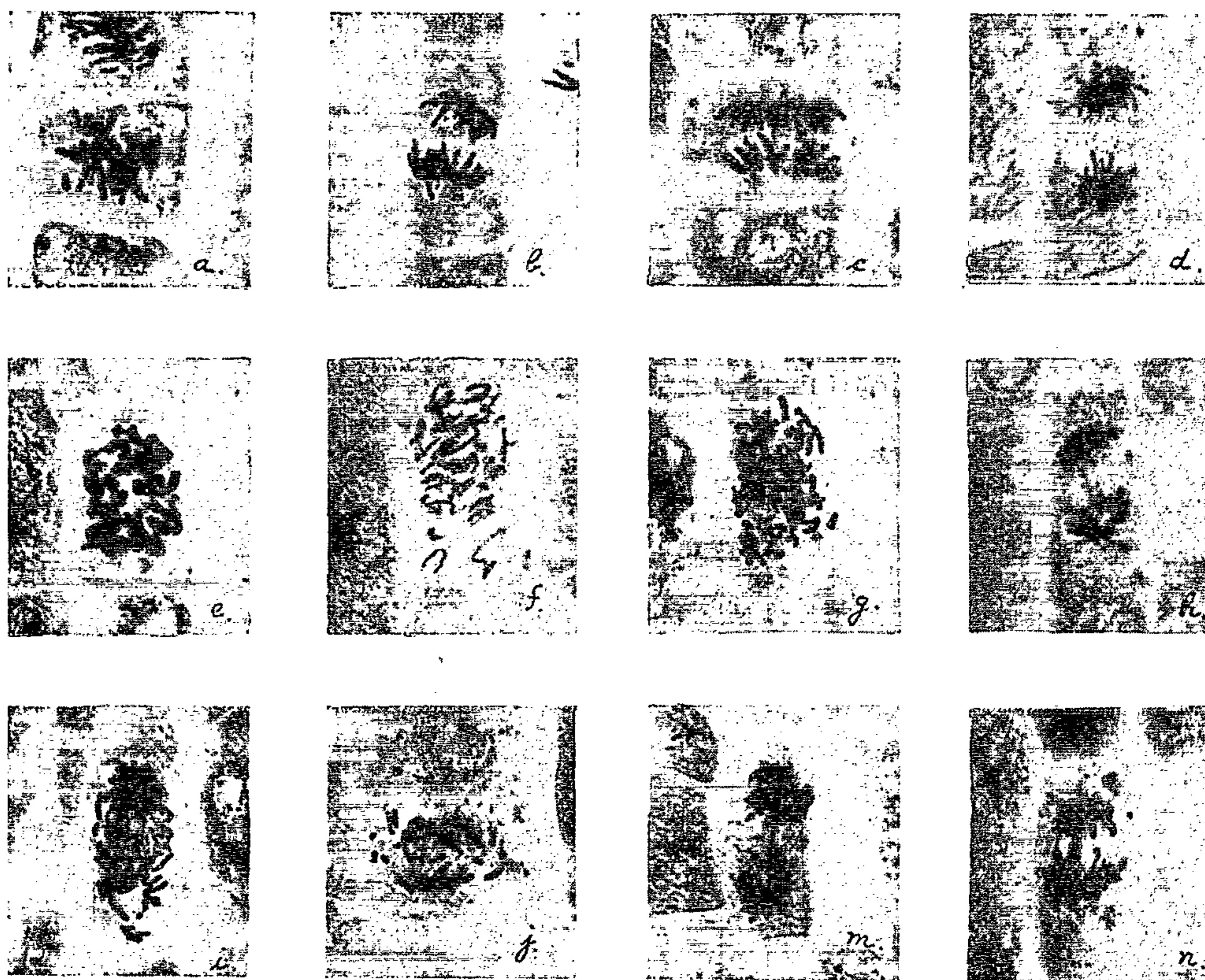
Dans des travaux antérieurs, nous avons précisé que la caféine, en concentrations faibles, sensibilise les cellules méristématiques des racines de Blé à l'action des cytostatiques alkylants [5]. Ces recherches nous ont permis de mettre au point des méthodes phytobiologiques de contrôle de nombreux médicaments employés en thérapeutique anticancéreuse [[6] à [10]].

Nous nous sommes demandé si les racines de Blé caféinées pourraient aussi être utilisées comme test rapide et commode pour le contrôle qualitatif et quantitatif de l'activité cytostatique du cyclophosphamide ?

Dans ce but nous avons suivi, à 25°C, l'action de ce produit à la concentration de 0,03-0,2 g % en présence et en absence de caféine sur les racines de Blé. Ces essais nous ont montré que le cyclophosphamide n'est capable

de provoquer que de faibles anomalies mitotiques et seulement aux concentrations élevées (0,15-0,2 %).

Nous avons supposé que l'activité chromatoclasique réduite du cyclophosphamide à 25°C sur les méristèmes radiculaires, malgré leur contenu riche en phosphatases et phosphamidases, est due à l'incapacité de ce cytostatique de libérer à cette température son groupement actif, la moutarde azotée.



Images des figures mitotiques des méristèmes radiculaires de Blé maintenus 24 h à 37°C et 24 h à 25°C dans : *a-d*, solution de cyclophosphamide à 0,1-0,15 g % additionnée de 0,40 g % de ClNa; *e-n*, solution millimolaire de caféine additionnée de 0,1-0,15 g % de cyclophosphamide et de 0,40 g % de ClNa. (Fixation : navachine, coloration : hématoxyline ferrique.)

Si cette supposition était vraie, les solutions de cyclophosphamide devaient être plus actives à 37 qu'à 25°C.

Lors des recherches préliminaires nous avons remarqué que si les racines de Blé immergées dans des solutions de cyclophosphamide à 0,1-0,15 % étaient maintenues les premières 24 h à 37°C et ensuite à 25°C leurs méristèmes présentaient des anomalies mitotiques; celles-ci étaient plus nombreuses dans les racines qui avaient séjourné dans des solutions de cyclophosphamide caféinées.

Nous avons constaté aussi que le pouvoir chromatoclasique des solutions de cyclophosphamide caféinées est renforcé par l'addition de chlorure de sodium qui modifie probablement la perméabilité des membranes cellulaires.

Nous avons adopté pour les expériences définitives la technique suivante.

Des plantules de Blé possédant des racines de 10 mm sont immergées pendant 24 h à 37°C dans des solutions millimolaires de caféine additionnées de 0,40 % de ClNa et de 0,1-0,15 g % de cyclophosphamide [2]. Au bout de ce temps les cultures sont transférées à 25°C.

Les témoins sont constitués par des plantules de Blé cultivées dans les mêmes conditions de température, mais sur des milieux sans caféine.

L'examen microscopique des pointes radiculaires est fait après 36 à 48 h de traitement.

Résultats. — *a.* Le cyclophosphamide, en absence de la caféine, produit une décroissance de l'activité cinétique; parmi les images mitotiques normales on y observe de rares fragmentations des chromosomes et des mitoses en étoile (*fig.* 1, *a*, *b*, *c* et *d*).

b. A l'examen microscopique des méristèmes radiculaires qui ont subi l'action des solutions caféinées de cyclophosphamide additionnées de ClNa on remarque que toutes les figures mitotiques sont altérées. On y observe des nombreuses métaphases et même des plaques tétraploïdes, dues probablement à la soudure de deux cinèses. Les chromosomes métaphasiques présentent par rapport aux témoins des différences dans leurs longueur et calibre; les uns sont contractés et plus épais, les autres longs et sveltes (*fig.* 1, *e*, *f* et *g*).

Les anomalies anaphasiques se caractérisent par des ruptures des chromosomes et par des images en étoile, les deux groupes chromosomiques étant réunis par un ou plusieurs fragments de chromosomes (*fig.* 1, *h*, *i* et *j*).

Les figures télophasiques révèlent la pycnose des deux groupes chromosomiques, l'apparition des ponts de chromatine et la présence des fragments de chromosomes répandus dans tout le corps cellulaire (*fig.* 1, *m* et *n*).

Notons enfin la dilatation appréciable du nucléole.

(*) Séance du 11 mai 1964.

[1] Le cyclophosphamide nous a été fourni par l'Institut de Recherches chimico-pharmaceutiques de Roumanie et par les Laboratoires ASTA.

[2] Il est inutile de recourir à des concentrations plus fortes qui sont toxiques et à des doses plus faibles qui sont inactives.

[3] G. Deysson et R. Truhaut, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 468.

[4] A. Michaelis et R. Rieger, *Biolog. Zbl.*, 80, 1961, p. 301.

[5] *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1061.

[6] *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1665.

[7] *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1357.

[8] *Arzneimit.-Forsch.*, 12, 1962, p. 827.

[9] *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3878.

[10] *Die Pharmazie*, 18, 1963, p. 699.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, 48, rue Av. Sănătescu, Bucarest, Roumanie*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La culture* in vitro *du méristème apical de la Pomme de terre.* Note (*) de MM. **Georges Morel** et **Jean-François Muller**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

Le méristème apical de la Pomme de terre exige, pour se développer normalement *in vitro*, d'une part de l'acide gibbérellique, d'autre part une forte concentration du milieu en ions K et NH_4.

Dans le but d'étudier les facteurs qui entrent en jeu pour assurer la croissance et la différenciation du méristème apical des tiges, nous avons songé, il y a une quinzaine d'années, à soustraire ces organes aux corrélations multiples auxquelles ils sont soumis chez la plante en les isolant aseptiquement pour les cultiver *in vitro* sur un milieu nutritif. Les premières expériences réalisées avec l'apex de différents cryptogames vasculaires comme : *Adiantum pedatum* ou *Selaginella Wildenowii* nous ont montré que les besoins nutritifs du méristème apical de ces plantes étaient très réduits puisque dans ce cas nous avons sans difficulté pu obtenir *in vitro* un développement de ces organes comparable à celui qu'on observe sur la plante entière en utilisant de simples solutions minérales glucosées telles que le milieu de Knop ou celui de Knudson.

Il n'en a pas été de même avec la plupart des plantes supérieures que nous avons étudiées. Le méristème de ces dernières semble en effet incapable de se développer sur des milieux aussi simples. Nous avons alors entrepris de déterminer les conditions de leur croissance *in vitro* en prenant comme matériel la Pomme de terre.

La technique utilisée est extrêmement simple. On stérilise superficiellement à l'hypochlorite de calcium des germes de Pomme de terre prélevés sur des tubercules au cours de l'hiver, lorsqu'ils ont environ 1 cm de long et après dissection du bourgeon terminal on prélève, sous un binoculaire, à l'aide de fragments de lame de rasoir, la partie terminale en conservant généralement une ébauche foliaire. Le fragment isolé comporte toute la calotte terminale et va jusqu'au procambium et au méristème central : il mesure de 70 à 100 μ de côté.

Lorsqu'on ensemence ces fragments sur la solution de Knop gélosée diluée de moitié et additionnée de 2 % de saccharose on observe, dans les jours qui suivent la mise en culture une augmentation très rapide du volume des explantats : chacun forme une petite masse sphérique, plusieurs centaines de fois plus grosse que le méristème primitif. Des coupes anatomiques montrent que cet accroissement est dû, d'une part à l'augmentation de volume des cellules et d'autre part à une division anarchique de celles-ci le long des surfaces blessées pour former un cal cicatriciel. La croissance se ralentit ensuite. Un pourcentage assez faible des fragments isolés continue à s'accroître pour former des masses parenchymateuses ressem-

blant superficiellement aux colonies tissulaires qu'on obtient à partir d'organes charnus de plantes supérieures. Un examen plus attentif montre que ces cultures sont en réalité très différentes car elles sont recouvertes d'un épiderme possédant des stomates et renfermant de nombreuses ébauches de méristèmes de tige plus ou moins avortées. Très souvent et toujours après plusieurs mois de culture, une de ces ébauches s'allonge et forme une tige qui, tout d'abord fortement court-nouée et chlorotique, devient progressivement normale.

Ce type de développement très aberrant montre que manifestement certains facteurs de croissance qui, normalement, sont fournis au méristème par la plante, manquent dans le milieu. Parmi les substances de croissance connues, seul l'acide gibbérellique s'est avéré efficace. Dès la dose de 10^{-7} il exerce un effet très spectaculaire : il supprime la formation du cal et le méristème isolé donne naissance à une tige de structure tout à fait normale. Ce produit semble donc jouer un rôle capital dans l'organisation de la tige puisqu'en son absence le méristème forme un cal désorganisé. Cependant, même en présence d'acide gibbérellique, la croissance s'arrête très tôt et cesse généralement quand la tige a atteint 4 à 5 mm.

Ayant, au cours d'une expérience, introduit de l'acide ascorbique dans le milieu nous avons, en le neutralisant par de la potasse, augmenté considérablement la teneur en ions K. Nous avons alors constaté que tous les méristèmes placés sur ce milieu se développaient vigoureusement en formant des tiges parfaitement normales. Une étude systématique de tous les ions minéraux des macroéléments nous a montré que l'ion NH_4 à forte concentration produisait le même effet et c'est en combinant ces deux ions que nous avons les meilleurs résultats. La solution minérale que nous proposons renferme les éléments suivants :

Sulfate d'ammonium..................	1,0 g
Nitrate de calcium.....................	0,5 g
Chlorure de potassium................	1,0 g
Sulfate de magnésium.................	0,125 g
Phosphate monopotassique............	0,125 g
Eau distillée..........................	1000 ml

Il est actuellement difficile d'expliquer le mode d'action de ces ions. Signalons cependant que Braun et Wood [1] ont montré récemment que dans les tissus de crown-gall incomplètement transformés et incapables de se développer *in vitro* en l'absence de substances de croissance, un certain nombre de systèmes biochimiques, notamment ceux qui conduisent à la synthèse d'auxine et d'inositol, étaient activés d'une manière spectaculaire lorsqu'on augmentait la concentration du milieu en ions K et NH_4. Ces auteurs pensent que dans les tumeurs incomplètes de même que dans les tissus normaux qui sont incapables de se développer *in vitro* sans régulateurs de croissance, ces systèmes biochimiques sont inactifs parce que la

perméabilité cellulaire ou l'absence de système conducteur ne permet pas aux ions minéraux d'aller activer les sites de synthèse de ces substances. En augmentant fortement la concentration ionique, on arriverait à introduire ces ions dans la cellule en quantité suffisante pour que ces synthèses se produisent normalement. On peut imaginer que le méristème isolé se trouve dans une situation analogue. La plante entière, avec son système vasculaire, lui fournit normalement ces ions mais une fois isolé, au contact de la solution nutritive, il est incapable d'y puiser les ions nécessaires en quantité suffisante si bien que des solutions nutritives parfaitement adaptées à la croissance de plantes entières sont dans ce cas inefficaces.

Signalons qu'il est possible d'activer ces systèmes métaboliques d'une autre manière, en vernalisant le tubercule : les germes prélevés sur des tubercules maintenus pendant 80 jours à 0°C se développent en effet normalement sur la solution non enrichie en ions K et NH_4.

Nous avons également constaté, au cours de certaines années, une mortalité considérable des explantats — jusqu'à 80 % — survenant dans les 48 h qui suivent la mise en culture, cela quelle que soit la variété ou la provenance du plant. Dans ce cas, l'adjonction au milieu d'extrait de levure à la concentration de 2 % permet d'éviter cette mortalité et assure une croissance normale.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) A. C. Braun et H. N. Wood, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 1776-1782.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Électrorétinogramme chez l'Homme : problème de l'onde b^- de Monnier.* Note (*) de MM. **Rinaldo Alfieri** et **Pierre Sole**, présentée par M. René Fabre.

L'onde b^- de Monnier n'est pas la traduction électrique de la contraction du muscle irien puisqu'elle est obtenue en l'absence de ce dernier, absence soit fonctionnelle (mydriatique, Argyll-Robertson) soit organique (fonte purulente du globe oculaire, œil de verre); sa bioélectrogenèse aurait lieu au niveau des muscles périoculaires et les auteurs tentent actuellement de préciser lesquels par des expériences de paralysie sélective.

L'électrorétinogramme traduit essentiellement une réponse électrique de la rétine à la lumière; sa morphologie normale (*fig.* 1) pour un photostimulus blanc, bref et intense correspond schématiquement à :

1° un accident négatif constant, rapide et de faible amplitude : onde a, dédoublée en a_1 et a_2;

2° un accident positif constant, rapide et de grande amplitude : onde b (ou encore onde b^+) dédoublée en b_1 et b_2;

3° un accident négatif inconstant, de durée et d'amplitude variables : onde b^- de Monnier (after-swing des auteurs anglo-saxons).

Auerbach et Burian ([1]) considèrent l'électrorétinogramme comme la somme d'un tracé photopique $a_1 b_1$ et d'un tracé scotopique $a_2 b_2$, rattachant les ondes a et b au fonctionnement des photorécepteurs (cônes et bâtonnets) et des cellules bipolaires; par contre la signification de l'onde b^- est bien plus incertaine : la plupart des auteurs [Karpe ([2]), Monnier ([3])] admettent une origine irienne possible et Jayle ([4]) en voit la preuve dans la persistance de l'onde b^- sur un œil obturé après stimulation de l'œil congénère, cette onde traduisant pour lui le réflexe irien consensuel.

Cependant certains faits nous ont fait douter de cette électrobiogenèse et nous avons entrepris une expérimentation dont nous allons rapporter les principales observations recueillies dans le Service du Professeur Rouher; le recueil de l'électrorétinogramme a toujours obéi au même protocole expérimental : patient placé dans une ambiance mésopique basse; porte-électrodes oculaires de Riggs et Karpe modifiées, électrodes occipitales; stimulation blanche, brève et intense par appareil Epiphote; enregistrement sur papier par appareil à plumes E. C. E. M. déroulant à la vitesse de 6 cm/s.

1. Résultats expérimentaux. — A. *Muscle irien existant.* — 1° *Muscle irien libre :* Jeu pupillaire absolument intact et intégrité du réflexe photomoteur.

— Observation n° 1 : Sujet particulièrement calme et détendu (Georges C...).

L'onde b^- est peu marquée (*fig.* 2, obs. n° 1).

— Observation n° 2 : Enfant particulièrement agitée et réticente avec pose des verres de contact très laborieux (Elisabeth E...).

L'onde b^- est extrêmement marquée (*fig.* 2, obs. n° 2).

2° *Muscle irien partiellement paralysé :* Jeu pupillaire diminué par un mydriatique de synthèse.

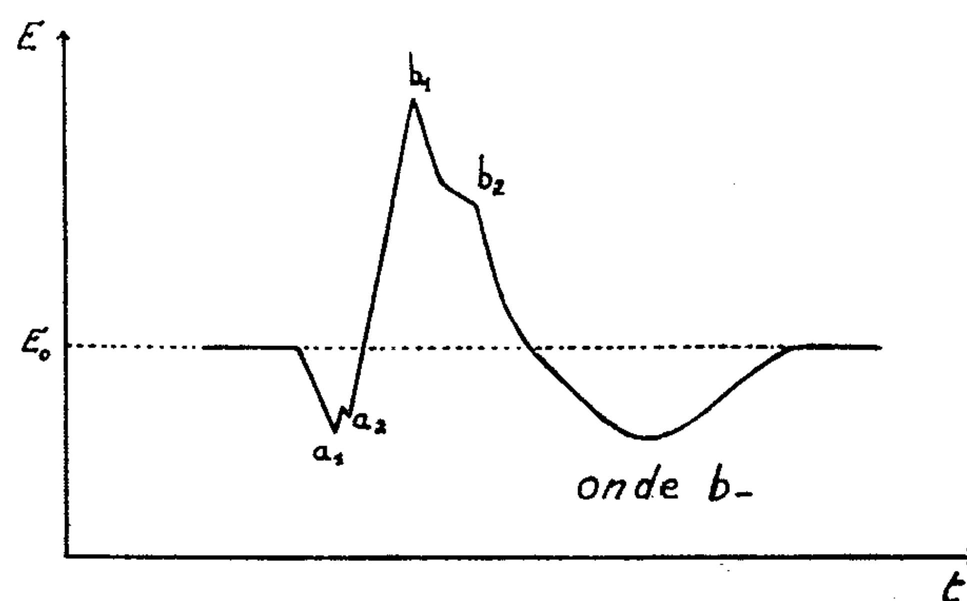


Fig. 1.
E, différence de potentiel; *t*, temps; E_0, différence de potentiel de repos.

— Observation n° 3 : Sujet en mydriase et agité (Louis B...).

L'onde b^- n'est pas moins marquée que pour un sujet au jeu pupillaire entièrement libre (*fig.* 2, obs. n° 3); le facteur agitation semble ici plus important que le facteur jeu pupillaire.

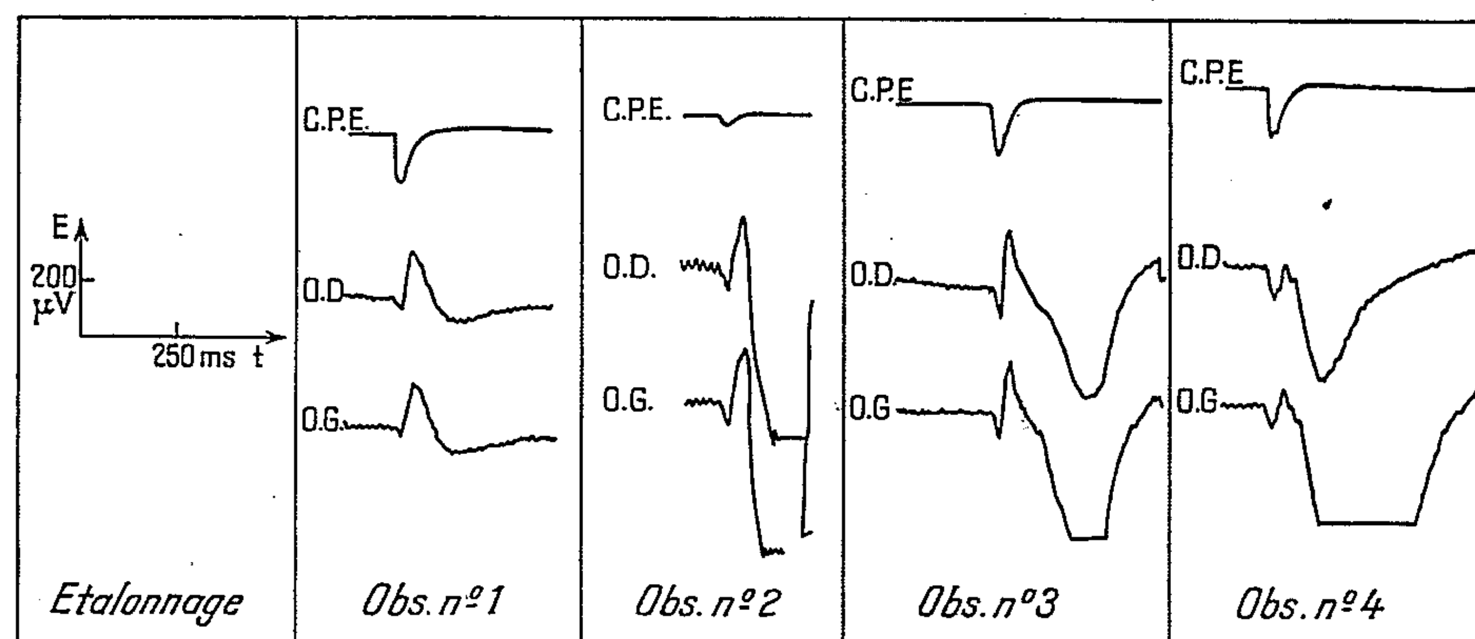


Fig. 2.
E, différence de potentiel; *t*, temps; C. E. P., cellule photoélectrique dont la réponse marque l'origine temporelle du photostimulus; O. D., électrorétinogramme de l'œil droit; O. G., électrorétinogramme de l'œil gauche.

3° *Muscle irien totalement paralysé :* Jeu pupillaire pathologiquement supprimé.

— Observation n° 4 : Femme tabétique avec signe d'Argyll-Robertson et acuité visuelle normale par ailleurs (Marie-Augustine H...).

L'onde b^- existe malgré une absence complète du réflexe photomoteur (*fig.* 2, obs. n° 4).

Toutes ces observations semblent infirmer sérieusement l'origine irienne de l'onde b^-, mais nous avons voulu une certitude d'où le second groupe d'observations :

B. *Muscle irien n'existant pas.* — 1° *Par suite d'une destruction intra-oculaire :* Muscle irien pathologiquement détruit.

— Observation n° 5 : Femme présentant des douleurs intolérables qui conduisent à l'énucléation de l'œil droit fonctionnellement sans valeur; un électrorétinogramme pratiqué avant l'intervention montre une absence complète d'ondes *a* et *b* pour l'œil droit (Mercedes S...).

L'onde b^- est aussi marquée pour l'œil droit que pour l'œil gauche malgré l'absence de toute structure organisée intra-oculaire, le diagnostic de fonte purulente ayant été confirmé par l'anatomopathologiste (*fig.* 3, obs. n° 5).

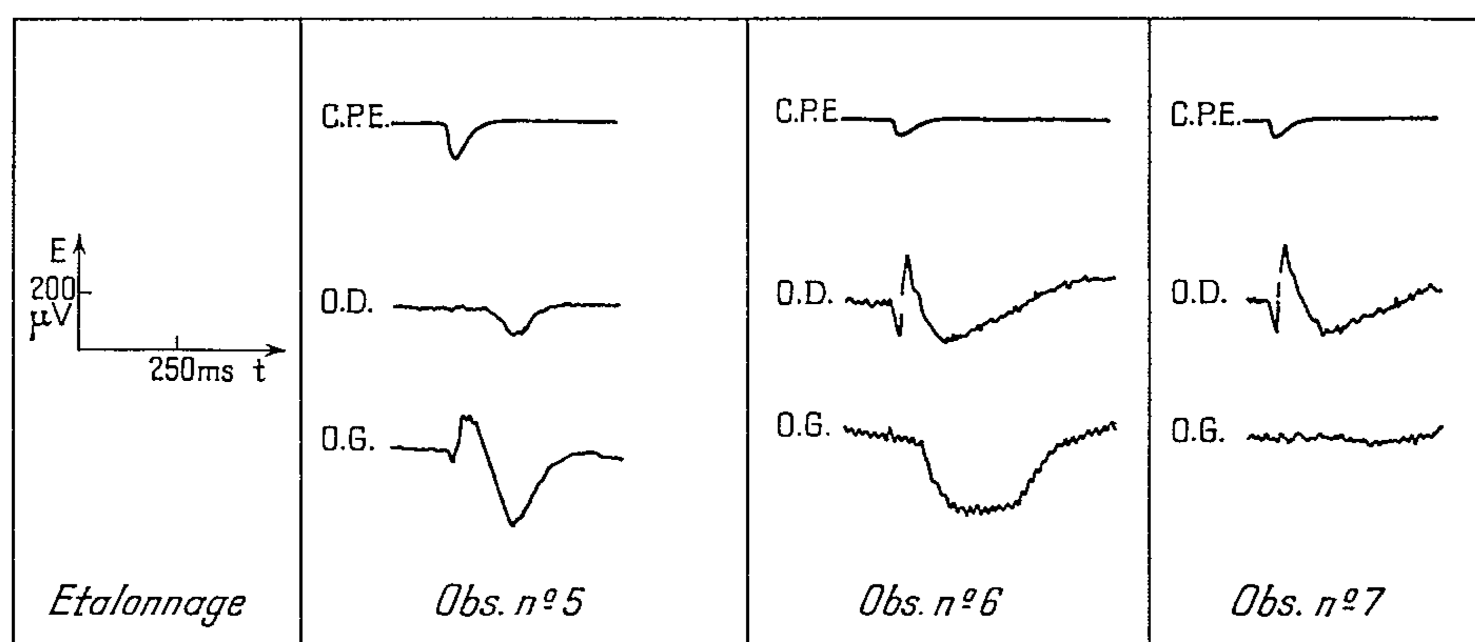


Fig. 3.

E, différence de potentiel; *t*, temps; C. E. P., cellule photoélectrique dont la réponse marque l'origine temporelle du photostimulus; O. D., électrorétinogramme de l'œil droit; O. G., électrorétinogramme de l'œil gauche.

2° *Par suite d'une énucléation :* Muscle irien anatomiquement absent.

— Observations n°s 6 et 7 : Sujet ayant subi six mois auparavant une énucléation de l'œil gauche avec conservation de la coque sclérale (donc également de la musculature extrinsèque du globe oculaire) et inclusion d'une bille en acrylique (Raymond M...).

Pour réaliser une expérience cruciale nous n'avons pas hésité à placer l'électrode directement sur l'œil de verre en place dans la cavité conjonctivale. Or l'onde b^- non seulement existe mais encore est-elle aussi marquée sur l'œil de verre que sur l'œil sain (*fig.* 3, obs. n° 6). Au fur et à mesure que le sujet s'habitue à l'examen, l'onde b^- diminue d'amplitude pour finalement disparaître (*fig.* 3, obs. n° 7).

2. Conclusions théoriques. — Toutes ces expériences permettent d'affirmer que le muscle irien ne joue aucun rôle dans l'électrobiogenèse de l'onde b^- puisque cette dernière est obtenue même sur un œil de verre.

On pourrait évidemment supposer que l'onde b^- est la résultante d'une composante irienne et d'une composante extra-oculaire; mais cette hypothèse ne nous semble pas résister au crible de l'expérience car :

1° l'amplitude de l'onde b^- ne semble dépendre que de l'agitation du sujet; ainsi les ondes b^- des observations nos 1 et 5 pour l'œil droit sont-elles très comparables alors que le jeu pupillaire est totalement différent puisque entièrement libre dans un cas et inexistant dans l'autre.

2° l'onde b^- est un accident inconstant; or le photostimulus produit toujours un réflexe photomoteur; on devrait donc avoir constamment au minimum la composante irienne.

Enfin un argument temporel joue encore contre l'origine irienne; le temps de latence de l'onde b^- est en effet de l'ordre de 80 à 90 ms tandis que celui du réflexe de constriction pupillaire, mesuré directement par cinématographie, est compris entre 230 et 300 ms selon les auteurs : Brunn, Falk, Matthes et Matthes (1941), Tschirren (1947) et Monnier (1947) (3).

Il nous faut donc chercher pour l'onde b^- une origine entièrement extra-oculaire que nous verrions volontiers au niveau des muscles périoculaires; c'est l'objet de nos expériences actuelles.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) E. Auerbach et H. M. Burian, *Amer. J. Ophtalmology*, 40/15 (11), 1955, p. 42-60.

(2) G. Karpe, *Acta Ophtalmologica*, suppl. 24, 1945, p. 1-118.

(3) M. Monnier, *Electrophysiologie de l'œil chez l'Homme* in *Progrès en Ophtalmologie*, 2, Bâle-New-York, S. Karger, 1953, p. 35-70.

(4) G. E. Jayle, R. L. Boyer et R. L. Camo, *L'électrorétinographie dynamique en Ophtalmologie*, Masson, Paris, 1959.

(Chaires de Biophysique médicale et de Clinique ophtalmologique de la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Lieu de synthèse des hormones stéroïdes œstrogènes pendant la gestation de la Truie.* Note (*) de M. **Pierre Rombauts** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Il semble démontré que, dans l'espèce humaine, la synthèse importante d'œstrogènes pendant la grossesse se produise dans le placenta (2), mais il n'est pas certain qu'il en soit de même chez les animaux domestiques. Même chez le Singe rhésus, les sécrétions hormonales sont déjà très différentes de celles de la Femme (3). Le rôle respectif des ovaires et des placenta dans les productions hormonales de la gestation est différent suivant les espèces, notamment suivant le type de placentation.

Nous avons constaté que, chez la Truie, l'excrétion d'œstrogènes ne dépasse pas le niveau du cycle œstral après hystérectomie, alors que les ovaires conservent des corps jaunes de type gravidique sécrétant de la progestérone [(4), (5)]. Mais il était nécessaire d'avoir une preuve plus directe de la sécrétion placentaire.

Nous avons donc dosé les œstrogènes dans des placenta de truies à différentes périodes de la gestation. La méthode d'extraction et de dosage est dérivée de celle de Diczfalusy et Lindkvist (6) et de Goisis, Caminiti et Cattaneo (7). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Truie n°	Stade de gestation (jours).	Nombre de fœtus.	Poids de placenta (g).	Œstrone totale des placenta (µg).	Œstrone par kilogramme frais de placenta (µg).
1 722	44	10	880	3,8	4,35
223	50	10	1 040	1,4	1,35
326	79	10	1 980	7,7	3,90
1 822	86	15	2 780	29,0	10,43
237	85	10	2 430	127,6	52,5
644	90	13	1 560	70,4	45,1
527	100	12	2 400	243,4	101,4
465	103	14	2 630	138,0	52,5
1 809	107	13	2 730	327,4	119,9

Comme dans l'urine, la principale hormone œstrogène trouvée dans le placenta est l'œstrone. Les résultats rapportés ici ne concernent que l'œstrone non conjuguée. Au cours de la gestation, les quantités totales de stéroïdes augmentent en même temps que la masse de tissu placentaire. Toutefois, en fin de gestation les quantités continuent à augmenter alors que le poids de placenta reste constant. C'est en effet, non seulement les

quantités totales d'hormones, mais la concentration d'œstrone libre qui s'élève régulièrement à mesure que la gestation progresse. On sait que les fœtus participent au catabolisme des œstrogènes ([8]). Le fait que la concentration d'œstrogènes augmente dans le placenta quand la gestation avance, et que cette augmentation soit sous forme de stéroïde non conjugué, permet donc de penser que la synthèse de cette œstrone se fait dans le placenta.

Une autre preuve de cette origine extra-ovarienne est apportée par des dosages d'excrétion urinaire chez des animaux ayant subi l'ablation d'une part importante de l'utérus à 12 jours de gestation. Nous avons laissé une quantité suffisante d'utérus pour conserver au minimum un embryon. Dans ce cas la gestation se poursuit avec ce nombre réduit de fœtus et de placenta. Nous avons mesuré l'excrétion urinaire d'œstrone entre 27 et 30 jours, moment du premier maximum caractéristique de la gestation chez la Truie.

TABLEAU II.

Truie n°	Quantité d'utérus conservée.	Stade de gestation (jours).	Œstrone urinaire (μg par 24 h).
1713	Demi-corne gauche	27	217
		28	188
		29	158
		30	212
1790	25 cm de corne gauche	28	455
		29	228
		30	104,5
1749	25 cm de corne droite	26	66,5
		27	100
		28	137
		29	103

Les valeurs trouvées confirment l'état gestatif. En effet, l'excrétion d'œstrogènes au cours du cycle œstral, au moment du maximum avant l'œstrus, ne dépasse pas 120 μg par jour. L'excrétion de ces animaux porteurs d'un utérus réduit est pourtant très inférieure à celle observée chez les animaux gravides normaux. L'œstrone urinaire entre le 27e et le 31e jour de gestation atteint alors de 1000 à 3 000 μg. Dans cette expérience, la production d'œstrogènes correspondrait à la quantité de tissu placentaire restant.

Enfin, on obtiendrait une preuve décisive de l'origine extra-ovarienne des œstrogènes durant la gestation si l'excrétion de ces stéroïdes se maintenait au taux gravidique après ovariectomie. Nous l'avons vérifié sur trois truies ovariectomisées auxquelles on injectait 200 mg de progestérone par jour pour maintenir la gestation.

Deux de ces truies ont avorté. On constate que dans ce cas le taux d'œstrogènes s'est abaissé très rapidement après l'opération (tableau III).

TABLEAU III.

Truie 1 579.		Truie 1 530.	
Stade de gestation (jours).	Œstrone urinaire (µg par 24 h).	Stade de gestation (jours).	Œstrone urinaire (µg par 24 h).
100	1 118	95	Ovariectomie
101	1 748	96	2 234
102	4 033	97	284
103	Ovariectomie	98	1 112
104	823	99	1 212
105	889	100	141
106	388	101	40
	Fœtus morts		Fœtus morts

Chez la troisième truie, malgré une chute passagère, l'excrétion est remontée aux valeurs normales de la gestation (tableau IV). Cette truie a mis bas sept porcelets vivants.

TABLEAU IV.

Stade de gestation (jours).	Œstrone urinaire (µg par 24 h).	Stade de gestation (jours).	Œstrone urinaire (µg par 24 h).
98	2 375	105	14
99	1 568	106	18
100	2 692	107	5 929
101	Ovariectomie	108	5 182
102	5 246	110	11 115
103	1 998	111	12 048
104	809	113	10 985

Malgré une période critique, les 4e et 5e jours après l'ovariectomie, la gestation s'est maintenue. Comme en clinique humaine, l'excrétion d'œstrogène peut donc être utilisée comme indice du fonctionnement placentaire et de la survie des fœtus.

En conclusion, la synthèse des œstrogènes pendant la gestation chez la Truie n'est pas d'origine ovarienne mais très vraisemblablement placentaire. Il est possible toutefois qu'une synergie soit nécessaire pour cette synthèse entre le placenta et les surrénales des fœtus comme le montrent chez l'Homme les travaux de Frandsen et Stakemann [9].

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine.

(2) K. J. RYAN, *Amer. J. Obstet. Gynecol.*, 84, 1962, p. 1695-1713.
(3) R. V. SHORT et P. ECKSTEIN, *J. Endocrin.*, 22, 1961, p. 15-22.
(4) P. ROMBAUTS et F. DU MESNIL DU BUISSON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5076.
(5) P. ROMBAUTS, C. PITON, F. PUPIN et F. DU MESNIL DU BUISSON (données non publiées).
(6) E. DICZFALUSY et P. LINFKVIST, *Acta Endocrin.*, 22, 1956, p. 203-223.
(7) M. GOISIS, F. CAMINITI et G. CATTANEO, *Biologica Latina*, 10, 1957, p. 400-417.
(8) E. DICZFALUSY, O. CASSMER, C. ALONSO et M. DE MIQUEL, *Recent progress in hormone research*, 17, 1961, p. 147-199.
(9) V. A. FRANDSEN et G. STAKEMANN, *Acta Endocrin.*, 43, 1963, p. 184-194.

(*Laboratoire des Métabolismes,
C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *L'évolution dans le temps des meules à champignons construites par les Termites.* Note (*) de Mme **Jacqueline Alibert**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreux auteurs ([1]) ont étudié les Macrotermitinæ et les « jardins à champignons » qu'ils édifient dans les termitières. La nature de ces meules et leur utilisation par les Termites ont donné lieu à diverses interprétations. Grassé et Noirot ([2]) furent les premiers à envisager la meule à champignons comme une structure évoluant dans le temps : « la consommation de la partie inférieure de la meule va de pair avec les apports continus de matériaux frais à la partie supérieure » ([3]).

C'est cette évolution constante de la meule à champignons que nous avons mise en évidence. En rendant perceptible par l'intermédiaire d'une substance fluorescente le comportement des Termites à l'égard de la meule, nous sommes parvenue à localiser les dépôts de matériaux frais à la surface de celle-ci et les aires rongées par les ouvriers.

Macrotermes et *Protermes* nous ont servi de matériel d'étude; les résultats obtenus étant sensiblement les mêmes pour les deux genres, nous n'exposerons ici que les expériences ayant trait au premier. Les nids que nous avons ouverts appartenaient à deux espèces voisines de *Macrotermes*, toutes les deux découpeuses de feuilles, et récoltées dans la forêt dense du Gabon : *Macrotermes mülleri* et *Macrotermes lilljeborgi* ([4]).

Peu toxique même à une concentration élevée, la fluorescéine ne dégage aucune odeur répulsive pour ces Insectes. Soumise à un rayonnement de 3 650 Å, elle présente, en solution alcaline, une fluorescence jaune-vert suffisamment différente de la fluorescence naturelle des Termites, des meules, des feuilles et du bois pour qu'on puisse déceler sa présence dans les extraits de ces divers éléments.

Nous avons étudié le comportement des *Macrotermes* tout d'abord en élevage, puis dans la nature à l'intérieur des nids, procédant dans les deux cas à trois sortes d'expériences : la fluorescéine, moins soluble dans l'eau sous sa forme acide est utilisée, soit à l'état pulvérulent en applications très localisées à la surface des meules (face intérieure puis face supérieure), soit en suspension aqueuse très concentrée lorsqu'il s'agit de contaminer les rondelles de feuilles. Des échantillons d'ouvriers, de soldats et de fragments de meules sont prélevés 24 et 48 h après la mise en expérience des élevages; les nids entiers sont rouverts 24 et 140 h après l'introduction de substance fluorescente. Les extraits de Termites sont préparés en broyant dans l'alcool à 95°, en milieu alcalin, une centaine d'Insectes décapités, soigneusement rincés au préalable afin d'éviter toute contamination de l'extrait par les pattes et la cuticule. Après une centrifugation rapide, le surnageant est filtré et le pH réajusté. Nous

préparons de même les échantillons de meules en prélevant sur une épaisseur d'un millimètre la zone supérieure, inférieure ou intermédiaire de 25 meules. Les différentes solutions ainsi obtenues sont examinées en lumière ultraviolette et leur fluorescence comparée à celle des témoins. La diffusion de la fluorescéine dans les meules contaminées au départ est contrôlée chaque fois. Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau qui suit.

Le comportement des ouvriers à l'égard de la meule est le même en élevage et dans la nature, mais les extraits de Termites ou de meules présentent une fluorescence jaune-vert moins intense, bien que caractéristique, lorsqu'ils proviennent de nids entiers. La dilution de la fluorescéine est extrême à l'intérieur de la population d'un nid et l'effectif des échantillons prélevés un peu faible, car la récolte a toujours été difficile.

La fluorescéine déposée à la face inférieure des meules se retrouve dans le tube digestif des ouvriers prouvant ainsi l'ingestion de cette zone. La fluorescence des soldats est toujours pâle, car ils ne se nourrissent pas directement, mais reçoivent leurs aliments des ouvriers.

La face supérieure des meules ne sert pas d'aliment aux Termites, aucune contamination notable du liquide intestinal des Insectes n'est observée lorsque la fluorescéine imprègne seulement la partie supérieure des alvéoles; jamais aucune trace de mandibules n'est d'ailleurs visible sur cette face de la meule.

Les « confettis » de feuilles colorés de fluorescéine et emmagasinés dans le nid sont utilisés par les ouvriers à la confection de la meule, et les apports de matériaux frais sont déposés à la face supérieure de celle-ci.

Parallèlement à cette étude de la répartition d'une substance fluorescente selon le matériel contaminé, nous avons analysé le comportement des Termites à l'égard de « meules retournées ». Nous ouvrons jusqu'aux chambres à meules, sur une face, un nid de *Macrotermes*. Une quinzaine de meules sont dégagées de leurs loges d'argile, photographiées, marquées et remises en place, leur face supérieure étant au contact du plancher de la chambre. La paroi de chaque loge est complétée par une maçonnerie d'argile et la muraille du nid reconstruite. Ces meules sont enlevées 15 jours plus tard et examinées au laboratoire.

Les meules n'ont pas été abandonnées par les Termites : nous retrouvons des ouvriers en mue dans leurs alvéoles et n'observons aucune croissance anormale du champignon. La partie supérieure foncée constituant depuis 15 jours la base des meules n'a pas été rongée par les Termites, exception faite d'une meule, ainsi que nous le verrons plus loin. Les ouvriers ont continué à grignoter la face claire, ancienne face inférieure, ainsi que nous le montrent les traces fraîches de mandibules et l'aspect plus évidé de cette zone. Vues en coupe, les meules se présentent maintenant sous forme de croissants plus ou moins fermés. Les boulettes de matière végétale ont été déposées sur les bords de la meule, à la frontière zone claire-zone

TABLEAU.

Détermination expérimentale des aires de dépôt de matériaux frais sur les meules de Macrotermes et des surfaces rongées par les ouvriers.

		Élevages.						Nids entiers.						
		G. O.	P. O.	G. S.	P. S.	M. I.	M. S.	G. O.	P. O.	G. S.	P. S.	M. I.	M. S.	
A/F. I.	24 h	±	±	—	—	+ + + +	—	±	—	—	—	+ + + + +	—	24 h
	48 h	+ + +	+ +	+	+	+ + +	—	+ +	+	+	±	+ + + +	—	140 h
B/F. S.	24 h	—	—	—	—	—	+ + + + +	—	—	—	—	—	+ + + + +	24 h
	48 h	—	—	—	—	—	+ + + + +	—	—	—	—	—	+ + + + +	140 h
		1 exp. ±												
C/R	24 h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24 h
	48 h	+	+	—	—	—	—	+ +	+	+	—	—	MSP. + + + + ; MSL. +	72 h
	60 h (fragment de nid)	+ + +	+ + +	+ +	+	—	+ + +							

A, la fluorescéine en poudre est appliquée à la face inférieure des meules.

B, la fluorescéine en poudre est appliquée à la face supérieure des meules.

C, les rondelles de feuilles sont imprégnées de fluorescéine.

+, fluorescence jaune vert caractéristique de la fluorescéine plus ou moins intense.

—, fluorescence des témoins.

MSP, meule supérieure proche de la zone de contamination.

MSL, meule supérieure de la partie centrale du nid.

G. O., grands ouvriers; P. O., petits ouvriers; G. S., grands soldats; P. S., petits soldats; M. S., meule supérieure; M. I., meule inférieure.

foncée, et non sur la face concave, l'ancienne zone inférieure se trouvant ainsi en partie surmontée d'une voûte crénelée de matériaux frais. Quatre meules sur quinze voient le mycélium et quelques mycotêtes envahir la surface qui se trouve au contact du plancher d'argile; une seule de ces quatre meules présente déjà des traces d'arrachement à ce niveau.

Cette expérience met en évidence l'attraction très nette que la zone la plus ancienne, déjà transformée par le mycélium (3) exerce sur les ouvriers qui continuent à la ronger malgré le retournement de la meule. L'odeur du champignon paraît jouer un rôle dans le choix de la nourriture par les Termites. Tout se passe comme si les ouvriers tentaient de rétablir la succession naturelle des couches de la meule en entourant la zone ancienne d'une zone fraîche.

Dans les nids de *Macrotermes*, les meules représentent une source d'aliments pour les Termites, les ouvriers se nourrissant de la partie la plus ancienne, envahie par le mycélium. Le rôle du champignon modifiant la substance même de la meule a été établi par Grassé et Noirot (3). Nous sommes donc, ainsi que l'ont observé ces auteurs, en présence d'une double symbiose : l'une meule-champignon, l'autre meule-Termites, et non point comme le pense Heim (5) en face d'une simple cohabitation entre les Termites et les champignons.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(1) Pour connaître l'historique de ce problème, se référer à la publication qui suit (2).

(2) P.-P. Grassé et C. Noirot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 974.

(3) P.-P. Grassé et C. Noirot, *Annales des Sciences Naturelles*, 2e série, 1958.

(4) P.-P. Grassé et C. Noirot, *Annales des Sciences Naturelles*, 1re série, 1951.

(5) R. Heim, *Cahiers de la Maboké*, juillet 1963.

(*Mission biologique au Gabon*,
B. P. no 18, *Makokou, Gabon* et 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

BIOLOGIE. — *Recherche de la présence de l'hydrocarbure polybenzénique benzo-3.4 pyrène dans le milieu planctonique de la région de la baie de Villefranche (Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **Lucien Mallet** et **Jacques Sardou**, présentée par M. Léon Binet.

Des recherches faites précédemment sur des sédiments dans la baie de Villefranche nous ont conduits à faire une étude de la faune et de la flore marine de cette région. Les constatations faites montrent souvent une pollution importante du zoo- et du phytoplancton plus spécialement à l'entrée et hors de la baie.

Dans un précédent travail portant sur la pollution de la faune et de la flore des milieux marins, nous avions déjà signalé la présence assez abondante (4 μg pour 100 g) de benzo-3.4 pyrène dans l'herbier à Posidonies de la rade de Villefranche, ainsi que la présence d'hydrocarbures du pétrole dans l'appareil génital des oursins et dans leurs coquilles.

Ayant, d'autre part, décelé dans le plancton atlantique en des points fort éloignés les uns des autres des quantités abondantes, ordre 40 μg pour 100 g pour Dunkerque, et relativement faibles (0,5 μg pour 100 g de l'hydrocarbure dans le détroit de Davis, nous avons envisagé une étude étendue et continue de la pollution des variétés de zoo- et phytoplancton dans la région de la baie de Villefranche.

Les échantillons sur lesquels furent pratiquées les analyses ont été récoltés du mois de novembre 1962 au mois de juin 1963.

Les prises ont toutes été faites de jour, à faible profondeur (0 à 20 m) avec les filets suivants :

Nos	Vide de maille (μ).
1	50
2	85-90
3	180-300
4	880

Le phytoplancton est récolté avec le filet n° 1.

Le zooplancton est récolté avec les filets nos 2 et 3 pour obtenir un mélange d'animaux de tailles variées et le filet n° 4 pour les gros animaux.

Ces filets sont traînés à petite vitesse (0,5 à 1 nœud) pendant 15 mn.

Tous les échantillons sont fixés au formol 5 %.

Lieux de pêche (*cf.* carte) :

M, marinière, tout à fait dans le fond de la rade de Villefranche;

S, semaphore : à l'entrée de la rade, le long de la côte Ouest du Cap Ferrat;

PB, entrée de la rade, à 1,3 mille (environ 2,4 km) du fond de la rade; profondeur : environ 120 m;

PA, extérieur de la rade, à 2,7 milles (environ 5 km) du fond de la rade; profondeur : 800 à 850 m.

Liste des pêches :

Échantillons nos	Lieux.	Date.
1....................	PB	Novembre 1962
2....................	PB	» »

Les premiers échantillons, flacons nos 1 et 2 représentaient à quelques variétés près, une constance de faune et flore sensiblement identique :

— soit pour le *phytoplancton :* Diatomées, Dinoflagellées,
et pour le *zooplancton :*

A. *Protozoaires :* Acanthaires; Radiolaires; Ciliés oligotriches : Tintinnides;

B. *Métazoaires :*

1° *Cœlentérés :*

a. Hydroméduses; Anthoméduses : *Leuckartiara octone*, *Corymorpha nutans;* Leptoméduses : *Laodicea* sp., *Clytia* sp., *Obelis* sp., Trachyméduses : *Liriope tetraphylla*, *Geryonia proboscidalis*, *Alaura hemistoma.*

b. Siphonophores calycophores : *Lensia subtilis*, *Chelophyses appendiculata*, *Abylopsis tetragona* (gonozoïdes) *Sphæronnectes* sp.

c. Cténophores : *Pleurobrachia rhodopis*, *Berce ovata.*

2° *Annélides polychètes :* Annélides pélagiques du genre *Alciopa;* Larves diverses (*Mitraria*, Trocophores de *Polygordius*, Nectochètes).

3° *Chétognates : Sagitta hexoptera*, *Sagitta serratodentata*, *Sagitta bipunctata*, *Sagitta friderici.*

4° *Crustacés :*

a. Entomostracés : Cladocères : genre Podon et Evadne; Ostracodes : conchœcia; Copépodes : très nombreux genres, dont : *Coryceus*, *Temora*, *Eucalanus;* Centropages : *Candacia*, *Cithona*, *Sapphirina*, *Calanus*, *Euchdeta*, *Mecynocera.*

b. Malacostracées : Quelques amphipodes pélagiques, larves diverses, Nauplii, Zoés et mégalopes de brachyoures; *Elaphocaris* de *Sergestidæ.*

5° *Echinodermes*, larves : *Ophioplutei*, *Echinoplutei*, *Auricularia.*

6° *Mollusques :* Gastéropodes pélagiques, Hétéropodes, *Firoloïda*, *Pterotrachea;* Ptéropodes gymnosome : *Pneupoderma;* Ptéropodes thécosomes : *Cavolinia*, *Euclio*, *Hyalocylis*, *Limacina*, *Styliola;* Lamellibranches : larves véligères.

7° *Tuniciers :* Thaliacés; Salpides : *Salpa fusiformis*, *Thalia democratica;* Doliolides : genre *doliolum;* Appendiculaires.

8° *Œufs et larves de poissons.*

Examen de 15 échantillons de planctons en vue de la recherche et du dosage du benzo-3.4 pyrène.

Échantillons n°s	Après saponification (en µg pour 100 g).		
1	0,15	2,60 g	5 µ
2	Non décelé	0,85	0
3	0,25	0,30	8
4	0,05	0,20	25
5	Non décelé	0,25	0
6	Traces	6	Traces
7	0,10	?	1,6
8	Non décelé	1,75	0
9	0,05	3,75	1,2
10	0,15	1,70	7,5
11	0,05	1,90	2,5
12	0,15	2,45	6
13	0,50	1,20	40
14	Traces	–	Traces
15	Non décelé	–	0

Connaissant l'abondante pollution, en particulier du fond de la baie de Villefranche déjà signalée par un premier travail fait en collaboration avec Claude Lalou, on pourrait s'attendre à une certaine correspondance dans la pollution du zoo- et du phytoplancton. Or, nous avons constaté que les quantités de benzopyrène contenues dans le plancton sont surtout importantes dans les échantillons du point B, soit 2,5, 5, 6, 7,5, 8 jusqu'à 40 µ : à environ 2 km du fond de la baie, à 500 m du cap de Nice, à 800 m des rives du Cap Ferrat.

La zone du sémaphore à l'entrée de la rade fournissait des échantillons contenant respectivement 1,6 µ beaucoup plus faibles.

La région du point A, à 5 km du fond de la rade décelait encore 1,2 µ, tandis que la région du point M reconnue comme la plus chargée en benzopyrène dans les sédiments, les échantillons biologiques et l'herbier à Posidonies, n'accusait que 1,2 µ.

On peut en conclure que les animaux pélagiques venant du large, constitués par des Salpes, Delioles, Chætognathes, Siphonophores et peu de larves, ne sont pas contaminés spécialement par les polluants des fonds et qu'un autre mécanisme de pollution doit être envisagé à notre avis, comme des prélèvements faits par pluviomètres au large nous le font supposer. La contamination provient en grande partie de l'atmosphère et est due aux retombées de suies provenant de zones plus ou moins lointaines, émissions de fumées industrielles et domestiques et de toutes combustions.

Sur la rive Ouest du Groenland, dans le détroit de Davis, le plancton analysé contenait 0,55 μ de benzo-3.4 pyrène, à des distances considérables de toute activité humaine, de l'ordre de 10 000 km.

Les vents, le ruissellement, les courants de fonds et de surface constituent un complexe d'apports d'hydrocarbures qui enrichissent le plancton.

Les constituants lipidiques normaux des tissus animaux et végétaux permettent la mise en solution des hydrocarbures polybenzéniques et leur incorporation au milieu vivant planctonique. D'ailleurs, les quantités de benzo-3.4 pyrène apparaissent notablement plus élevées lorsque le plancton est traité par hydrolyse, exprimant ainsi la pénétration profonde de l'hydrocarbure dans l'économie de ces êtres vivants végétaux et animaux.

D'autres recherches seraient à envisager sur la flore bactérienne proprement dite, car il est possible également, que l'adsorption lipidique et protidique des hydrocarbures soit aussi un des points de départ de la pollution.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police et de la Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

BIOLOGIE. — *Sur l'existence d'une chevauchée nuptiale de longue durée chez l'Isopode terrestre* Helleria brevicornis *Ebner*. Note (*) de Mme **Françoise Mead**, transmise par M. Albert Vandel.

La reproduction d'*Helleria brevicornis* comporte une *chevauchée nuptiale* qui dure de 1 à 20 jours. Son existence était inconnue jusqu'ici chez les Isopodes terrestres. C'est au cours de cette chevauchée qu'ont lieu la mue parturielle de la femelle, ainsi que l'accouplement qui est conditionné par cette mue.

L'accouplement des Isopodes terrestres est en général assez bref, du moins pour les cas étudiés jusqu'ici (*Porcellio scaber :* Schöbl, 1880; *Porcellio dilatatus :* Legrand, 1958; *Porcellio lævis :* Patané, 1959) ([1]). Par contre, on a décrit chez des formes d'eau douce (*Asellus aquaticus :* Maercks, 1930) ([2]), ainsi que chez des Isopodes marins (*Idotea baltica :* Patané, 1962) ([3]) des appariements prolongés avec « chevauchée nuptiale ». Mais rien de tel jusqu'ici n'avait été signalé chez les Isopodes terrestres.

Les observations que j'ai effectuées en élevage sur *Helleria brevicornis*, Isopode terrestre de la famille des *Tylidæ*, montrent que l'accouplement est, chez cette espèce, précédé d'une longue chevauchée nuptiale.

Au cours de cette chevauchée, le mâle (qui est en général un peu plus gros que la femelle) est placé sur le dos de celle-ci. Ses pattes agrippées aux tergites de la femelle, enserrent étroitement celle-ci. La femelle, qui demeure complètement enroulée ou à peine entrouverte, paraît passive; le mâle peut la faire tourner sur elle-même.

Les antennes du mâle, courbées vers la face ventrale, sont en contact avec le corps de la femelle, mais pas de manière permanente. L'orientation relative des deux partenaires varie largement, en particulier à l'occasion des petits déplacements qu'effectue le couple; le mâle peut avoir une position perpendiculaire au corps de la femelle, ou bien oblique.

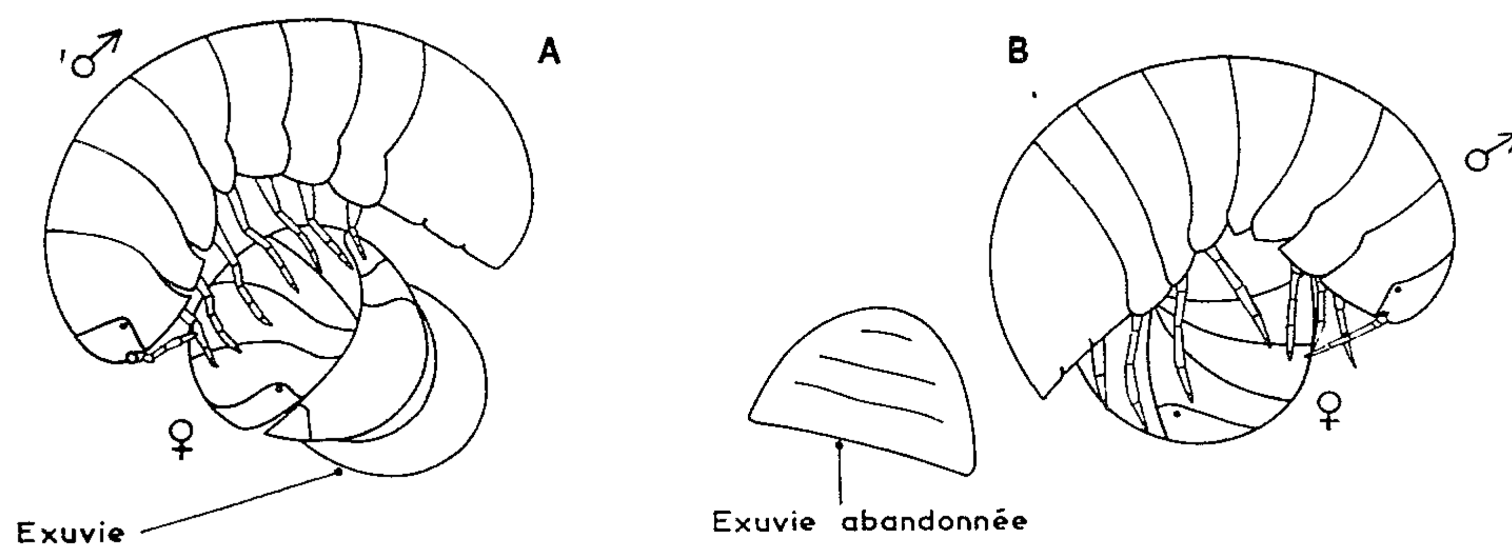
La mue parturielle de la femelle intervient pendant la chevauchée nuptiale. C'est entre les pattes du mâle que la femelle rejette dans un premier temps l'exuvie postérieure, et qu'elle effectue, environ deux jours plus tard, sa mue antérieure. La chevauchée cesse environ 24 h *après* la mue antérieure de la femelle (alors que chez *Asellus aquaticus* le mâle quitte la femelle peu de temps *avant* cette mue : Maercks, 1930). La ponte des œufs dans la cavité incubatrice (marsupium et sac interne : F. Mead, 1963) ([4]) intervient deux jours après cette mue.

Chacune de mes observations sur le comportement sexuel d'*Helleria* a commencé par la découverte d'un couple déjà en chevauchée. Pour étudier la rencontre des deux partenaires et la reconnaissance de la femelle par le mâle, j'ai dû placer un mâle et une femelle dans une boîte de Petri renfermant un peu du milieu fourni habituellement aux élevages. Les animaux choisis étaient précédemment en chevauchée nuptiale, et

je les ai séparés peu avant l'expérience. Après quelques instants d'immobilité, le mâle se déroule et se déplace rapidement, longeant le plus souvent les bords de la boîte de Petri, touchant la paroi avec l'une ou l'autre de ses antennes. Au cours de ces déplacements il rencontre, par hasard semble-t-il, la femelle restée jusque-là immobile. Il s'arrête, tâte les tergites de la femelle avec l'extrémité de ses antennes, puis se place dans la position de chevauchée décrite plus haut, tout en continuant à tâter des antennes la région antérieure et le bord des tergites de la femelle.

Ce comportement peut présenter des variations de détail. Lors de la rencontre, la femelle peut fuir; le mâle la poursuit, et la chevauche alors qu'elle se déplace encore.

Le déroulement complet du comportement sexuel ne s'accomplit normalement que si le mâle s'est emparé d'une femelle *adulte* et *non marsupiale*.



Deux aspects successifs du couple d'*Helleria brevicornis* au cours de la chevauchée nuptiale, pendant la mue postérieure de la femelle.

En effet, il arrive souvent qu'un mâle chevauche assez longtemps (1 h par exemple) un autre mâle, ou bien une femelle immature, ou même une femelle sur le point de libérer ses larves. Il semble donc que la *reconnaissance de la femelle* par le mâle se fasse non pas avant la chevauchée, mais au cours de celle-ci. L'étude des stimulus qui déclenchent et maintiennent la chevauchée est en cours. Mis en présence d'une exuvie postérieure, assez fraîche, de femelle d'*Helleria*, le mâle la palpe et la chevauche durant plus de 20 mn. Forme et odeur caractéristiques peuvent donc jouer un rôle de stimulus, sans qu'intervienne de réaction de la femelle.

On peut signaler, d'autre part, que le remplacement expérimental de la femelle par une femelle prélevée sur un autre couple n'interrompt pas la chevauchée nuptiale, ni finalement le déroulement complet du comportement sexuel.

Je n'ai pu encore observer à coup sûr l'accouplement. Cependant il semble se situer à un moment précis de la chevauchée nuptiale : entre la mue postérieure et la mue antérieure. En effet, aucune femelle séparée du mâle avant la mue postérieure, ni juste après, n'a fourni d'œufs; par contre, toutes les femelles isolées dans les quelques heures qui précèdent

la mue antérieure sont devenues ovigères. Des recherches sont en cours pour déterminer le moment précis où intervient l'accouplement.

A une température d'environ 20°C, la durée de la chevauchée nuptiale est très variable. Le maximum observé est de 20 jours. Mais elle peut être beaucoup plus courte : je l'ai vu débuter aussitôt après la mue postérieure, chez des femelles qui néanmoins sont devenues ovigères par la suite.

Si l'accouplement ne peut s'effectuer qu'au moment de la mue parturielle de la femelle (comme l'indiquent ces premières recherches), la chevauchée nuptiale, en assurant la réunion des sexes à ce moment très précis, est un élément favorable à la reproduction. Par contre, j'ai pu vérifier que la prolongation de la chevauchée nuptiale au-delà de l'accouplement et même de la mue antérieure n'est nullement indispensable à la ponte des œufs dans le marsupium; la signification de cette prolongation nous échappe donc pour le moment.

Une chevauchée nuptiale d'une pareille durée est jusqu'à présent un cas unique chez les Isopodes terrestres. Il conviendra de rechercher si elle n'existe pas chez des formes voisines, en particulier chez les *Tylos*. Si l'on sait que les *Helleria* et les *Tylos* se rattachent par leur morphologie aux Valvifères, c'est-à-dire aux *Idoteidæ* (Vandel, 1943) (5), il est remarquable de constater cette concordance entre les faits éthologiques (chevauchée nuptiale d'*Helleria*) et les caractères anatomiques; les uns et les autres tendent à séparer les *Tylidæ* des autres Isopodes terrestres et à les rapprocher des formes aquatiques.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) J. Schöbl, *Archiv Mikrosk. Anat.*, 17, 1880, p. 125-140; J. J. Legrand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3120; L. Patané, *Boll. Accad. Gioenia*, 5, 1959, p. 113-132.

(2) H. H. Maercks, *Zool. Jb. (Zool., Physiol.)*, 48, 1930, p. 399-508.

(3) L. Patané, *Boll. Accad. Gioenia*, 6, 1962, p. 361-372.

(4) F. Mead, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 775-777.

(5) A. Vandel, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 1943, suppl. 30, p. 1-143.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie, Psychophysiologie comparée, Marseille.*)

BIOLOGIE. — *Observations résultant de l'enregistrement individuel au laboratoire de l'activité de vol chez le Criquet Pèlerin* Schistocerca gregaria *(Forsk.)* *(Insecte Orthoptéroïde)*. Note (*) de M. **Raoul Michel**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

A l'obscurité, l'activité de vol directement enregistrée peut, chez *Schistocerca gregaria* (F.), varier du simple au triple selon les individus : elle varie aussi en fonction du sexe et se manifeste de façon rythmique lorsque l'insecte effectue des vols courts et répétés. Le vol, surtout s'il est prolongé, diminue la longévité de l'animal.

La mise au point d'un manège et d'un système permettant l'enregistrement individuel du vol des criquets, déjà signalée et discutée [(1), (2)], rend possible la mise en évidence de certains traits essentiels de la dynamique du vol. Le temps de vol et la répartition des périodes d'activité peuvent être observés directement sur nos graphiques. Une estimation de l'énergie déployée par chaque sujet peut être déduite de l'intégration des courbes individuelles (mesure au planimètre polaire).

Les sujets éprouvés ont été soumis aux mêmes conditions d'élevage (développement larvaire homogène, populations de même densité, alimentation, conservation du rythme nycthéméral). Les enregistrements sont pratiqués à l'obscurité avec des adultes des deux sexes et les essais commencés au minimum 10 jours après la mue imaginale.

Nous avons, avec des animaux comparables, utilisé les deux modes opératoires suivants :

1° Lorsqu'une activité de vol est manifestée par un sujet, l'animal est laissé sur le manège et l'enregistrement est poursuivi aussi longtemps que dure cette activité : Ceci peut atteindre 10 et même 12 h.

2° Le temps de séjour sur le manège est limité pour chaque sujet à 2 h seulement.

Dans les deux cas, le début des mises en expériences correspond à une période favorable à l'activité de vol des criquets dans la nature : la dernière heure du jour. Avec l'un et l'autre mode, les criquets sont, au sortir du manège, replacés dans les conditions normales d'élevage. Les enregistrements ont lieu tous les deux jours. L'activité de vol a été ainsi mesurée soit dès le 10e jour, soit à partir du 20e, du 30e, etc. jusqu'au 100e jour et de là jusqu'à la mort.

Ces deux modes d'enregistrement font apparaître des caractéristiques générales de l'activité de vol, ainsi que de notables différences dans l'action du vol sur la physiologie de l'individu.

1. Caractères communs aux deux modes expérimentaux. — L'état actif ou non du criquet dans sa cage ne laisse en rien préjuger du temps pendant lequel il sera susceptible de voler, ni de la manière dont il volera.

Les formes d'expression du vol (vitesse, régularité) sont relativement variables, mais la mise en vol et l'arrêt sont brusques, sans vitesses intermédiaires. On ne peut mettre en cause l'inertie du bras de manège toujours faible.

Nos modes d'enregistrement ont fait apparaître deux types de criquets, au moins chez les mâles. Certains individus fournissent une quantité de vol presque trois fois plus forte que chez d'autres.

Résumé des caractéristiques du vol des mâles.

		Proportions (%).	Durée totale de vol (h).	Indice quantitatif de vol (*).	
Expérience illimitée.	Type I	45	16	13 500	14 000 / 12 000
	» II.......	55	6	5 000	6 500 / 3 500
Expérience limitée à 2 h.	Type I	20	20	21 500	28 000 / 17 000
	» II.......	80	7	7 500	9 000 / 6 500

(*) Estimation moyenne obtenue d'après les mesures planimétriques.

2. Influence de la durée des vols. — Nos deux modes d'enregistrement permettent, l'un, des vols de courte durée, l'autre, des vols prolongés.

a. Vols de courte durée (moins de 2 h). — Les criquets fournissent des vols répartis en périodes assez régulièrement distribuées au cours de la vie. Chez les mâles, nous trouvons le plus souvent dix périodes plus ou moins étalées pendant lesquelles se succèdent des phases d'activité maximale et minimale. Chez les femelles, on trouve habituellement quatre de ces périodes. L'importance quantitative du vol diminue d'une phase à la suivante, tandis que celles-ci s'étalent de plus en plus dans le temps. Dans les conditions expérimentales utilisées, le temps moyen d'activité et de vie d'un criquet est de 50 jours (le maximum a été de 80 jours).

Cette succession de phases d'activité et d'inactivité laisse supposer une liaison entre la dépense énergétique correspondant au vol et un facteur interne qui pourrait motiver cette « tendance persistante à voler », la « persistent locomotion » de Kennedy [3]. Les courbes donnent à penser que cette tendance serait ou agirait de façon discontinue d'où l'apparition d'une certaine rythmicité de vol.

b. Vols de longue durée (atteignant 10 *à* 12 h). — Le plus souvent, chaque criquet mâle fournit, lors des tout premiers séjours dans le manège, deux vols longs séparés par quelques jours d'activité nulle ou réduite (un, deux ou trois vols de peu d'importance). La durée du premier long vol est en général le double de celle du second, et les indices quantitatifs

peuvent passer de trois à un. Après le dernier vol important s'établit une période pendant laquelle le criquet ne manifeste aucune tendance à voler. Ce schéma reste identique quelle que soit la période du début des enregistrements, du 10e au 20e jour de leur vie imaginale comme au centième. Les vols de longue durée paraissent abréger la vie des criquets. La mort survient dans un délai de quelques jours à 50 jours (30 en moyenne).

Les femelles ne présentent habituellement qu'un seul long vol dont l'indice quantitatif est inférieur à celui des mâles. Il atteint pour celles-ci environ 60 % de la valeur observée pour les mâles.

Une ou deux périodes d'activité prolongée paraissent suffire à faire disparaître ou à inhiber la tendance au vol des criquets des deux sexes.

Conclusions. — Les enregistrements individuels du vol des criquets obtenus à l'obscurité avec les deux modes expérimentaux précédemment décrits nous permettent la mise en évidence des points suivants :

Il existe une notable variabilité individuelle de l'intensité du vol chez *Schistocerca gregaria*. L'activité du vol des adultes, identiques en apparence et issus d'élevages conduits dans les mêmes conditions, varie du simple au triple.

Le vol diminue la longévité des adultes. Celle-ci est plus grande dans le cas des vols répétés et de courte durée.

Un vol de longue durée, éventuellement deux, suffisent à faire disparaître la tendance au vol qui au contraire réapparaît plus ou moins rythmiquement après une phase d'inactivité lors des vols de courte durée.

On peut penser que la dépense énergétique correspondant au vol perturbe certains équilibres métaboliques et il est certain que le vol influe sur la fécondité des femelles.

L'étude des facteurs externes sur l'activité de vol des criquets devra tenir compte, lors d'expériences courtes et répétées, d'une sorte d'affaiblissement progressif des animaux et de la perte pratiquement totale d'activité de vol après un ou deux vols de longue durée.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) R. Michel, *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 37, n° 1-2, 1962, p. 109-111.
(2) R. Michel et B. Gauer, *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 37, n°s 3-4, 1962, p. 273-276.
(3) J. S. Kennedy, *Trans. Ninth Int. Congress Ent.*, 1, 1952, p. 394-395.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

GÉNÉTIQUE. — *Données complémentaires sur la génétique du polychromatisme de l'Isopode* Sphæroma hookeri *Leach.* Note (*) de M. **Robert Lejuez**, transmise par M. Albert Vandel.

Le gène *triflavolineatum* est lié à une série *unifasciatum, bilineatum, inversum, rubrolineatum* et *microlineatum*. Liés au gène *triflavolineatum*, ces différents gènes sont liés entre eux.

J'ai décrit, en 1962 ([1]), trois phénotypes de *Sphæroma hookeri*, provenant d'une population de la région de Roscoff, et précisé les relations existant entre les gènes *flavolineatum* et *inversum*, le phénotype *discretum* étant déterminé par les allèles récessifs de ces gènes. Kérambrun vient de signaler la présence ([2]), dans les étangs de la région de Marseille et dans l'étang corse de Biguglia, de *discretum* et d'*inversum*, en mélange avec cinq nouveaux phénotypes qu'il décrit très sommairement : *bilineatum, triflavolineatum, pseudoflavolineatum, lunulatum* et *medium maculatum*.

Les échantillons de populations récoltés de 1959 à 1962 dans les étangs du Roussillon et qui m'ont permis de définir la sous-espèce *S. hookeri mediterranea* ([3]) m'avaient en fait fourni, depuis cinq ans, les phénotypes appelés par Kérambrun *bilineatum* et *triflavolineatum*, ainsi qu'un phénotype que j'avais nommé *unifasciatum*, marqué par une bande transversale plus ou moins discontinue, au niveau des cinquième et sixième segments thoraciques libres. Il est possible que cette dernière variété de pigmentation représente, en réalité, le phénotype *medium maculatum* de Kérambrun; mais sa description, trop peu détaillée, ne permet pas d'homologuer, pour l'instant, ces deux phénotypes. Ces mêmes phénotypes figurent aussi dans un prélèvement d'une cinquantaine d'individus effectué dans les Salins de Berre, ce qui infirmerait, dans le cas d'une identité des phénotypes *medium maculatum* et *unifasciatum*, l'opinion de Kérambrun, selon laquelle les *medium macularum* seraient strictement localisés dans l'étang de Biguglia.

Malgré l'ensemble d'informations que j'avais ainsi recueillies, j'avais préféré réserver la description et l'étude génétique de l'ensemble des phénotypes des deux sous-espèces de *S. hookeri* pour mon prochain Mémoire de Thèse sur l'étude comparée du polychromatisme des différentes espèces du genre *Sphæroma*. Mais, afin d'éviter à Kérambrun de refaire inutilement un long travail que j'ai achevé depuis deux ans environ, je résumerai ci-dessous quelques résultats globaux qui montrent la liaison des gènes responsables des phénotypes *triflavolineatum, unifasciatum, bilineatum, inversum* et de deux phénotypes que je nommerai *rubrolineatum* et *microlineatum*. Les *rubrolineatum* se caractérisent par l'existence d'une large bande médio-dorsale rouge brun, s'étendant de

la tête à la partie postérieure du pléotelson. Les *microlineatum* présentent une bande médio-dorsale blanche très étroite, d'aspect filiforme.

Les hybrides nécessaires à l'étude des relations existant entre les différents gènes ont été prélevés directement dans la nature, ou proviennent de croisements initiaux réalisés dans ce but. Signalons en effet qu'il est presque toujours possible de reconnaître un phénotype hybride, les gènes en présence manifestant simultanément leurs potentialités dans la réalisation du phénotype composé.

LIAISON DU GÈNE *triflavolineatum* ET DES GÈNES *unifasciatum, bilineatum, inversum, rubrolineatum* ET *microlineatum :*

1° Liaison entre *triflavolineatum* et *unifasciatum :* Six croisements entre hybrides *triflavolineatum-unifasciatum* et *discretum* ont donné 166 *triflavolineatum* et 158 *unifasciatum.*

2° Liaison entre *triflavolineatum* et *bilineatum :* Dix croisements entre hybrides *triflavolineatum-bilineatum* et *discretum* ont donné 153 *triflavolineatum* et 149 *bilineatum.*

3° Liaison entre *triflavolineatum* et *inversum :* Sept descendances issues de croisements entre hybrides *triflavolineatum-inversum* et *discretum* ont donné 128 *triflavolineatum* et 139 *inversum.*

4° Liaison entre *triflavolineatum* et *rubrolineatum :* Six croisements entre hybrides *triflavolineatum-rubrolineatum* et *discretum* ont donné 123 *triflavolineatum,* 125 *rubrolineatum* et 1 *discretum.*

5° Liaison entre *triflavolineatum* et *microlineatum :* Cinq descendances issues de croisements réalisés entre hybrides *triflavolineatum-microlineatum* et *discretum* ont donné 89 *triflavolineatum* et 97 *microlineatum.*

Ces résultats montrent que, pour chaque couple de caractères considéré, il n'y a pas ségrégation indépendante, mais que le gène *triflavolineatum* est lié à une série *unifasciatum, bilineatum, inversum, rubrolineatum* et *microlineatum.* L'existence d'un *discretum* dans la descendance d'un croisement entre *triflavolineatum-rubrolineatum* et *discretum* témoigne que de rares crossing-over peuvent se produire, et démontre que les gènes *triflavolineatum* et *rubrolineatum* occupent des loci distincts. L'absence de *discretum* ou de phénotype hybride dans les autres descendances conduit à supposer, en première analyse, que les gènes *triflavolineatum, unifasciatum, bilineatum, inversum* et *microlineatum* constituent une série d'allèles multiples.

Toute une série d'autres croisements ont été effectués dans le but de vérifier directement la liaison entre eux des gènes liés à *triflavolineatum.* Je me bornerai ci-dessous à citer les résultats relatifs aux gènes *unifasciatum, bilineatum* et *inversum.*

1° Liaison entre *unifasciatum* et *bilineatum :* Huit croisements entre hybrides *unifasciatum-bilineatum* et *discretum* ont donné pour un total de 234 individus : 113 *unifasciatum* et 121 *bilineatum.*

2° Liaison entre *unifasciatum* et *inversum* : Six descendances issues de croisements entre hybrides *unifasciatum-inversum* et *discretum* ont donné 113 *unifasciatum* et 126 *inversum*.

3° Liaison entre *bilineatum* et *inversum* : Sept croisements entre hybrides *bilineatum-inversum* et *discretum* ont conduit à des descendances composées uniquement de *bilineatum* et d'*inversum* : 133 *bilineatum* et 139 *inversum*.

La concordance de l'ensemble des données ainsi acquises confirme pleinement l'hypothèse d'un allélisme des gènes *triflavolineatum*, *unifasciatum*, *bilineatum*, *inversum* et *microlineatum*. Cependant, les crossing-over étant, d'une manière très générale, remarquablement peu fréquents chez les Sphéromes, on ne saurait exclure une autre hypothèse, selon laquelle les gènes responsables des aspects phénotypiques primordiaux de *S. hookeri* seraient non pas des allèles au sens strict du terme, mais des gènes situés en des loci très voisins.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) R. Lejuez, *Arch. Zool. exp. gén.*, 101, N. et R., 1, 1962, p. 43-53.

(2) P. Kérambrun, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3579.

(3) R. Lejuez, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3034.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *A propos de la structure de l'aphloïol : parenté de cette xanthone avec la mangiférine.* Note (*) de M. **René-Raymond Paris** et Mlle **Simone Etchepare**, présentée par M. René Fabre.

D'après la comparaison des constantes physiques et l'étude des produits de dégradation, l'aphloïol substance polyphénolique à noyau xanthone, isolée des feuilles de l'*Aphloia theæformis* Benn. paraît identique à la mangiférine considérée comme un C-glucoside de la tétrahydroxy-1, 3, 6, 7 xanthone.

L'un de nous (4) a isolé en 1942 des feuilles d'une Flacourtiacée de Madagascar un pigment jaune polyphénolique, présentant certaines réactions des flavonoïdes, qui a été dénommé aphloïol et qui a été étudié dans la thèse de Touchais (7).

La structure de cette substance a été longtemps incertaine. En 1961, avec A. Stambouli (6) lors d'une étude de C-flavonosides nous avions émis l'hypothèse que l'aphloïol n'était pas un flavonoïde vrai et, que d'après certaines réactions, il pouvait être rattaché au groupe des xanthones. Récemment S. Adjangba, Mlle D. Billet et C. Mentzer (1) se basant sur diverses propriétés physiques (notamment les spectres ultraviolet et infrarouge) et chimiques (dosage des hydrogènes actifs, obtention d'un dérivé hexaacétylé, etc.) considèrent l'aphloïol comme un dérivé d'une tétrahydroxanthone, type non encore rencontré dans la nature.

De notre côté, poursuivant nos recherches sur la structure de l'aphloïol, nous avons été amenés à examiner les produits de dégradation obtenus par réduction et par oxydation et aussi à comparer cette substance à d'autres dérivés xanthoniques. Parmi ceux-ci, le plus proche s'est révélé être la mangiférine, possédant d'après Iseda (3) un noyau tétrahydroxy-1, 3, 6, 7 xanthone. Des travaux récents de Ramanathan (5) puis de Hawthorne (2) ont montré qu'il s'agissait d'un C-hétéroside, la chaîne latérale en C_6 étant vraisemblablement fixée en position 2.

L'aphloïol a été préparé suivant la méthode précédemment décrite (7).

La mangiférine a été obtenue à partir de feuilles de *Mangifera indica* L. Celles-ci sont épuisées à l'alcool bouillant; après évaporation à sec des colatures, on reprend le résidu par de l'eau bouillante. Le précipité obtenu dans ces conditions a été purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 40°.

Les deux substances ayant été ainsi purifiées et obtenues à l'état cristallisé, nous avons, en premier lieu, déterminé un certain nombre de constantes physiques d'abord avec l'aphloïol, puis dans les mêmes conditions avec la mangiférine.

Après dessiccation sous une pression de 20 mm de mercure à une température de 130°, le point de fusion de l'aphloïol est de 298-300° au bloc Maquenne, de 271° au microscope de Reichert et de 265° en tube capillaire

fermé; la mangiférine fournit les mêmes nombres, le mélange des deux substances n'amène aucun changement du point de fusion.

Pour l'aphloïol, le pouvoir rotatoire est voisin de $+37^{\circ}$ en solution dans la pyridine ($c = 1$ %) et $[\alpha]_D = +90^{\circ}$ ($c = 0,25$ %) en solution alcoolique; la mangiférine donne des nombres de même ordre.

Au point de vue des spectres, en lumière ultraviolette (appareil Unicam S. P. 500) et pour une dilution alcoolique à 1 pour 50 000, l'aphloïol présente quatre maximums à 240, 259, 318 et 370 mμ). Ces valeurs sont modifiées en présence de chlorure d'aluminium (234, 268, 340 et 410 mμ) et d'acétate de sodium (236, 242, 260 et 386 mμ), la mangiférine se comporte de la même façon.

Pour les deux substances, le spectre infrarouge montre des bandes situées à 3, 6,1, 7,1, 7,3, 8, 9,2, 9,7, 11,1 et 12,1 μ.

Enfin le R_f a été déterminé comparativement en chromatographie sur papier Arches n° 302 (méthode ascendante $\theta = 20^{\circ} \pm 1$ dans trois solvants et après imprégnation de 12 h). Solvant A : butanol acétique de Partridge; solvant B : acide acétique, 15; eau 85 (en volumes); solvant C : acide acétique, 60; eau, 40. Les valeurs suivantes ont été obtenues : mélange A, R_f 0,50; mélange B, R_f 0,38; mélange C, R_f 0,62; il n'y a pas de différence entre l'aphloïol et la mangiférine.

N'ayant pu mettre en évidence de sucre réducteur après hydrolyse acide suivant les procédés classiques, mais supposant, d'après les valeurs du R_f et l'aspect du spectre infrarouge, l'existence d'une chaîne polyhydroxylée chez l'aphloïol, nous avons appliqué à ce polyphénol différentes méthodes de dégradation en milieu oxydant déjà utilisées pour divers C-hétérosides ([2]). On chauffe, à l'ébullition pendant 10 h, 1 g de substance avec 5 g de chlorure ferrique et 20 ml d'eau. Après élimination du précipité noirâtre par filtration, la liqueur est débarrassée des anions et des cations par passage successif sur des colonnes d'échangeurs d'ions (amberlites I. R. 120 et I. R. 4 B), l'éluat est concentré à l'évaporateur rotatif à environ 1 ml. Cette solution est soumise à l'analyse chromatographique sur papier, on obtient ainsi une tache d'un sucre réducteur au même niveau que le glucose [solvant : butanol acétique de Partridge et butanol-pyridine-eau (6-4-3); révélateur : oxalate d'aniline].

Les mêmes résultats ont été obtenus avec l'aphloïol et la mangiférine. Enfin, a été effectuée la réduction par l'acide iodhydrique par la technique d'Iseda ([3]) : ébullition pendant 6 h du mélange de 1 g de substance avec 10 ml d'acide iodhydrique ($d = 1,7$) et 6 g de phénol; après refroidissement la liqueur est versée dans 150 ml de sulfite acide de sodium à 20 %. Le précipité brun est purifié par traitement à l'eau bouillante et à l'alcool à 30°. Aphloïol et mangiférine fournissent la même xanthone : spectre ultraviolet : λ_{max} à 228, 268, 330 et 390 mμ; R_f 0,82 (butanol acétique), 0,45 (acide acétique à 60 %) et 0,75 (acide acétique à 15 %). Signalons enfin

que l'analyse élémentaire et en accord avec une formule en $C_{19}H_{18}O_{11}$ (calculé %, C 54,0; H 4,29; trouvé %, C 54,1; H 4,45).

A la suite de ces résultats, il apparaît que l'aphloïol est un C-glucoside d'une xanthone et qu'il est identique à la mangiférine, considérée comme une glycosyl-2 tétrahydroxy-1, 3, 6, 7 xanthone.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) S. Adjangba, Mlle D. Billet et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1396; *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 376.

(2) B. J. Hawthorne, N. F. Janes, F. E. King et J. W. Morgan, *Chem. of Nat. and Synth. Col. Matters*, Academic Press, London, 1963, p. 331.

(3) S. Iseda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1957, p. 625 et 629.

(4) R. Paris, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 49, 1942, p. 146.

(5) J. R. Ramanathan et T. R. Seshadri, *Current Sc. India*, 29, 1960, p. 131.

(6) A. Stambouli et R. Paris, *Ann. Pharm. franç.*, 19, 1961, p. 435.

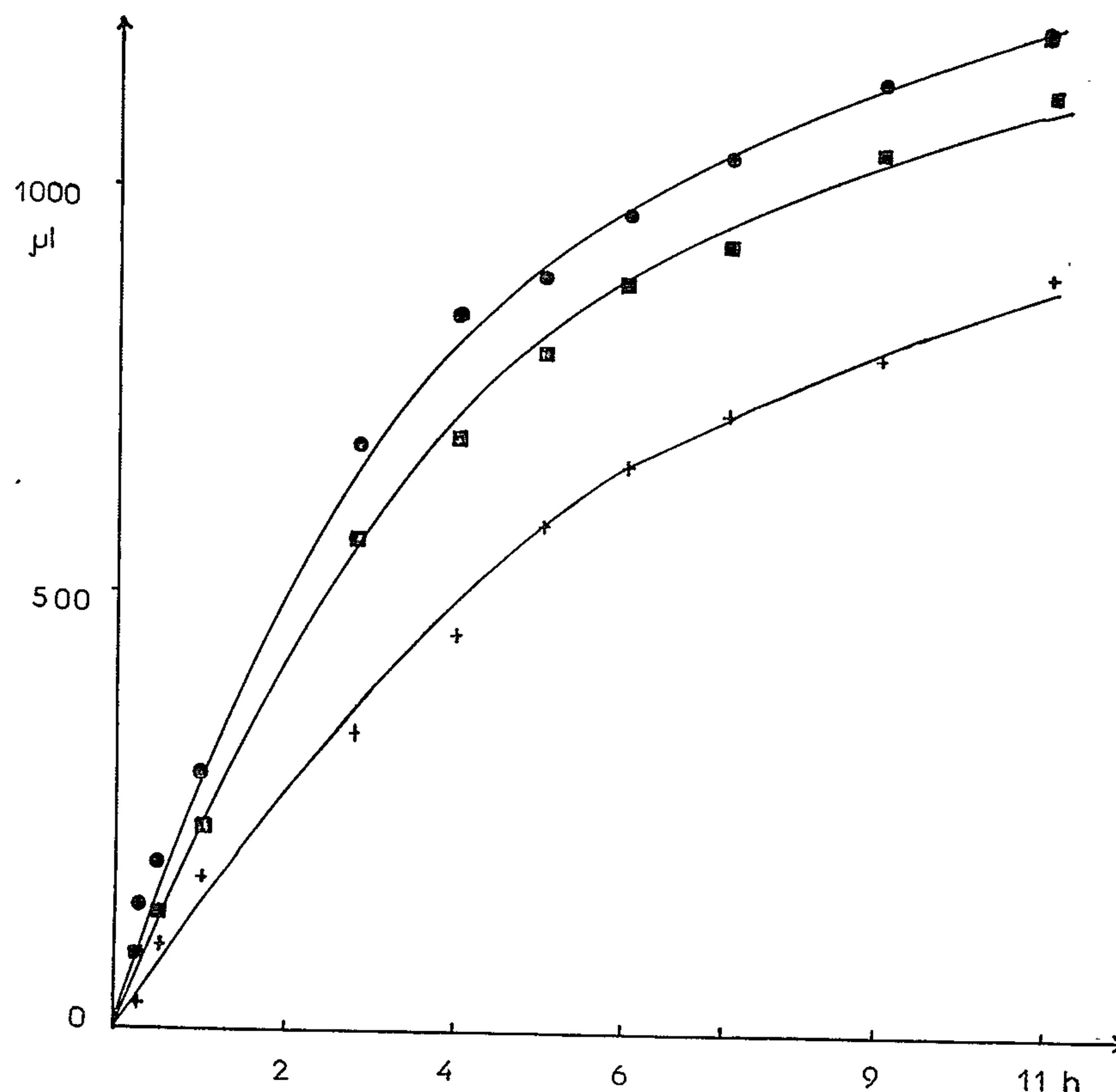
(7) J. M. Touchais, *Contribution à l'étude de l'*Aphloia *de Madagascar* [*Thèse Doct.-Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1956].

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bilan de l'oxydation de l'éthanol par* Saccharomyces cerevisiæ *Hansen*. Note (*) de MM. **Claude Bizeau** et **Pierre Galzy**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Dans les conditions d'expériences réalisées, l'éthanol est entièrement oxydé par la levure. Une stimulation de la respiration des substrats endogènes en présence d'éthanol a été mise en évidence.

Le bilan d'oxydation de l'éthanol a été étudié chez *Saccharomyces cerevisiæ*. La souche de levure (n° 183) est cultivée sur un milieu synthétique ([1]) glucosé à 2 %. La mesure des échanges respiratoires est faite selon la méthode directe de Warburg avec des levures mises en suspension dans un tampon phosphate à pH 4,5. Les concentrations en éthanol varient de 0,19 à 1,9 mM et représentent dans les cupules des quantités d'éthanol de 0,34, 0,68, 1,36, 1,70 et 3,40 μmol. Dans ces conditions, l'oxydation de l'éthanol peut être considérée comme terminée après un temps d'expérience variant de 5 à 20 h, selon la quantité de levure placée dans les cupules de Warburg.



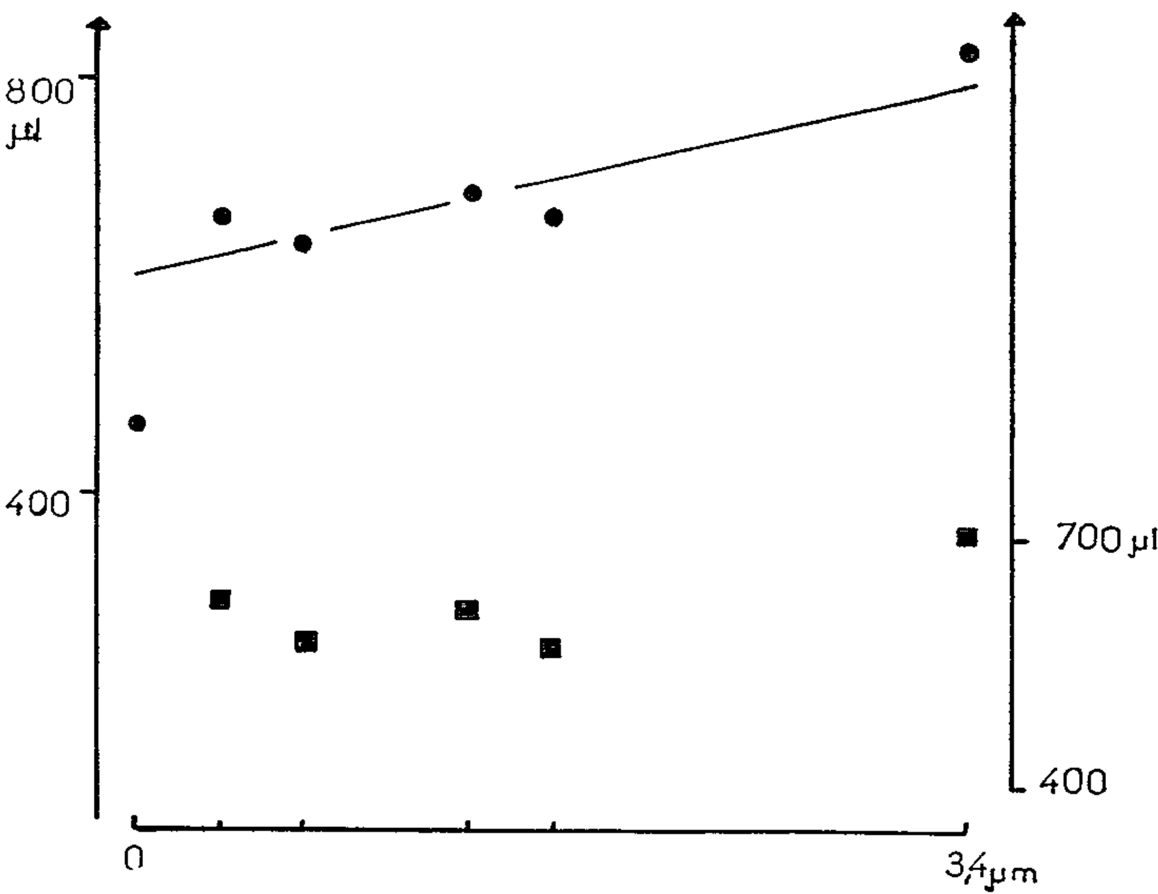
Graphique 1. — Absorption totale d'oxygène en fonction du temps.
Abscisse : Temps en heures.
Ordonnée : Absorption d'oxygène exprimée en microlitres.
● 3,4 μmol d'éthanol; ■ 1,32 μmol d'éthanol; + témoin sans alcool.

Le graphique 1, représente pour une expérience l'absorption totale d'oxygène dans les cupules en fonction du temps. Dans ce cas précis, l'oxydation de l'éthanol semble terminée après 5 h, car les vitesses des oxydations cellulaires deviennent ensuite égales dans toutes les cupules qu'elles aient reçu ou non du substrat. La vitesse de respiration de l'éthanol est toujours très lente à ces concentrations; par contre, la vitesse de l'oxydation des substrats endogènes est très élevée.

TABLEAU I.

Quantité d'alcool (μmol).	N° de l'expérience. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Rapport moyen.
3,4	0,96	0,91	1,58	0,80	0,91	0,85	1,73	0,94	1,08
1,7	1,22	1,43	1,72	0,92	1,29	1,18	2,47	1,84	1,50
1,36........	1,30	1,62	2,36	1,24	1,45	1,40	2,25	2,03	1,70
0,68........	1,66	2,15	3,78	0,73	1,81	1,90	2,22	2,44	2,08
0,34........	1,73	2,00	8,70	1,21	1,75	2,15	1,75	2,56	2,73

Le tableau I donne le bilan des oxydations dans chaque cupule de Warburg. La différence entre l'absorption dans la cupule d'expérience et dans une cupule témoin n'ayant pas reçu d'éthanol a été arbitrairement considérée comme représentant la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation de l'éthanol. Le bilan est représenté par le rapport entre cette estimation de l'absorption réelle et la quantité d'oxygène théoriquement nécessaire pour l'oxydation totale de l'éthanol. A l'exception de la concen-



Graphique 2. — Bilan de l'oxydation de l'éthanol.
Abscisse : Quantité d'éthanol dans la cupule.
Ordonnée : *à gauche*, oxygène total, absorption exprimée en microlitres; *à droite*, gaz carbonique total dégagé, exprimé en microlitres.
● oxygène; ■ gaz carbonique.

tration la plus élevée, les rapports ainsi obtenus sont toujours nettement supérieurs à l'unité, ce qui traduit probablement le fait que l'oxydation des substrats endogènes en présence d'alcool a été sous-estimée.

Le graphique 2 représente les échanges gazeux totaux en fonction des quantités d'éthanol fournies dans les cupules. Les graphiques 1 et 2 ont été établis pour une même expérience choisie comme exemple. L'intrapolation graphique permet de calculer le bilan de l'oxydation de l'éthanol; il est toujours voisin de l'unité. L'oxydation des substrats endogènes en présence d'éthanol peut être estimée par extrapolation au zéro; elle est dans tous les cas nettement supérieure à l'oxydation mesurée en absence de substrat exogène. La détermination des dégagements de gaz carbonique est moins précise que celle de l'absorption d'oxygène; il apparaît cependant sur le graphique 2 que le dégagement de gaz carbonique lié à l'oxydation des substrats endogènes est nettement plus élevé en présence qu'en absence d'éthanol.

Ces résultats mettent, en évidence une action stimulatrice de l'éthanol sur la vitesse d'oxydation des substrats endogènes dans la cellule de levure. L'oxydation de l'éthanol est lente aux concentrations utilisées, mais paraît totale, aux erreurs d'expérience près.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) P. Galzy, *Ann. techn. Agric.*, 13, n° 2, 1964, p. 109-259.

(*Station de Technologie agricole,*
École Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité de l'acide ribonucléique (RNA) polymérase de divers tissus du Rat et de deux hépatomes* (¹). Note (*) de Mme **Nicole Pete**, Mlle **Marguerite Wintzerith**, Mme **Liba Mandel** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

On étudie l'activité de la RNA-polymérase du foie, du cerveau, de la rate, du rein et de deux hépatomes. Les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour le foie qui accuse également une activité plus forte que les deux hépatomes. Il semble y avoir une corrélation entre l'activité RNA-polymérasique d'une part, la diversité des protéines synthétisées et le degré de dédifférenciation, d'autre part.

Dans le cadre de recherches sur l'activité de la RNA-polymérase de cellules animales [(²), (³), (⁴)], nous avons comparé l'activité de cette enzyme dans divers organes du Rat et dans deux tumeurs, une tumeur solide de Novikoff et l'hépatome ascitique de Zajdela.

Nos essais ont porté sur une souche homogène de rats Wistar. Les noyaux du foie, de la rate et de la tumeur de Novikoff ont été isolés par la méthode de Chauveau et coll. (⁵) dans du saccharose 2,2 M en présence de succinate de K, 0,01 M, pH 6,3 et Cl_2Mg, 0,001 M; ceux du rein et du cerveau ont été préparés respectivement dans du sucrose 2,42 M (⁶) et 1,86 M (⁷). La méthode Chauveau et coll. (⁵) ne pouvant être utilisée pour la préparation des noyaux de cellules d'ascite à cause des débris de cytoplasme qui restent attachés à la membrane du noyau, nous avons employé une méthode qui associe la technique de Chauveau et coll. à celle de Zalta et coll. (⁸). A partir des cellules ascitiques prélevées selon une méthode indiquée ailleurs (⁹), les noyaux ont été préparés dans du saccharose 2,2 M en présence de détergents (nonyl-phénol-polyoxyéthylène). Les détails de la technique ont été exposés dans une Note précédente (⁹). Étant donné l'effet des détergents sur l'activité de la RNA-polymérase et pour effectuer une comparaison valable, nous avons étudié parallèlement l'activité de l'enzyme du foie et des cellules de l'hépatome ascitique, partant de noyaux préparés dans des conditions rigoureusement identiques en présence de détergents. Les noyaux une fois isolés ont été lavés dans du saccharose 0,25 M, lysés dans un tampon tris 0,05 N, pH 7,4 et repris dans le même tampon. La fraction particulaire obtenue après centrifugation représente l'extrait enzymatique. La détermination de l'activité de la RNA-polymérase a été réalisée selon la technique de Weiss (¹⁰). Chaque préparation était incubée pendant 10 mn à 37° et contenait dans un volume de 0,25 ml les composés suivants dont les quantités sont exprimées en micromoles : tampon triphosphate pH 7,5, 25; Mg^{++}, 7,5; 2-mercaptoéthylamine, 0,25; KCl, 15; NaF, 5; GTP, CTP, UTP, 0,25 de chaque; ATP-^{14}C, 0,25; enzyme (environ 2 mg). Toutes les incubations, faites en triple, étaient bloquées par l'acide trichloracétique,

le précipité lavé avec de l'ATP froid, puis dissous dans le phosphate d'ammonium M et reprécipité; la radioactivité a été mesurée au compteur à scintillation " Tri-Carb Packard ". Pour s'assurer que c'est bien l'activité RNA-polymérasique qui est mesurée, on a effectué parallèlement des essais témoins soit en éliminant un nucléoside triphosphate, soit en mesurant l'activité après action de DNAase. Nous avons procédé à des essais croisés comportant pour moitié l'extrait enzymatique du foie et d'un organe ou l'extrait enzymatique du foie et de l'hépatome afin d'éliminer l'éventualité de la présence d'un inhibiteur ou d'un activateur. L'activité de la somme était égale aux prévisions théoriques à 5 % près, les résultats des essais sont représentés dans les tableaux ci-contre.

TABLEAU I.

Activité de la RNA-polymérase des divers tissus du Rat et de l'hépatome de Novikoff.

	Nombre d'expériences.	μμM ATP. par mg prot.	μμM ATP. par μg P-DNA.
Foie	17	70,1	5,40
Rein	8	9,2	1,03
Rate	7	13,5	1,04
Cerveau	6	10,1	3,30
Hépatome de Novikoff	6	23,5	3,10

TABLEAU II.

Activité de la RNA-polymérase du noyau de foie de Rat et de noyau de l'hépatome ascitique de Zajdela.

	Nombre d'expériences.	μμM AMP. par mg prot.	μμM AMP. par μg P-DNA.
Foie	7	73,3	11,0
Hépatome de Zajdela	5	40,7	5,5

Noyau préparé avec du saccharose 2,2 M + détergent.

Pour l'évaluation de l'activité enzymatique, nous avons rapporté les résultats soit aux protéines de la fraction particulaire après élimination du suc nucléaire et de la fraction ribosomale soit à l'acide désoxyribonucléique (DNA) de l'extrait enzymatique. Il ressort tout d'abord de la comparaison entre les divers organes que pour les deux bases de référence l'activité de la RNA-polymérase du foie est de loin supérieure à celle de la rate, du cerveau et du rein. Pour ces trois derniers organes, les activités rapportées aux protéines sont assez voisines. Par contre si l'on évalue l'activité enzymatique par rapport au DNA les valeurs obtenues pour le cerveau sont nettement supérieures à celles de la rate et du rein. Étant

donné que la contamination éventuelle par des protéines est à craindre en fait seulement pour les noyaux du cerveau, il nous semble plus judicieux d'attribuer dans ce cas plus d'importance aux valeurs rapportées au DNA. Dans ces conditions, l'activité de la RNA-polymérase du système nerveux central reste inférieure à celle du foie mais s'avère supérieure à ce qu'on trouve pour la rate et le rein. L'activité de la RNA-polymérase du foie et de la tumeur de Novikoff d'une part, du foie et de l'hépatome de Zajdela d'autre part a été analysée dans des conditions rigoureusement les mêmes, c'est-à-dire avec des préparations de noyaux dans le saccharose 2,2 M pour la tumeur de Novikoff et le foie (tableau I) d'une part, des préparations de noyaux du foie et de l'hépatome de Zajdela en présence de saccharose et de détergent d'autre part (tableau II).

Rappelons tout d'abord que les valeurs des activités enzymatiques rapportées aux protéines et au DNA sont nettement plus élevées quand on prépare les noyaux en présence de détergent. Ceci est en accord avec les observations que nous avons faites antérieurement ([4]) et celles de Goldberg ([11]) selon lesquelles en présence de détergent l'activité de l'extrait nucléaire de la RNA-polymérase est plus élevée. De plus en comparant le foie et les tumeurs préparés dans des conditions similaires, on trouve toujours des valeurs plus fortes dans le foie soit un abaissement respectif quand on rapporte les valeurs aux protéines ou au DNA de 66,6 et 42,5 % pour la tumeur de Novikoff et 50,1 et 23 % pour l'hépatome de Zajdela. Il est intéressant de noter que dans le cas de la tumeur de Zajdela la réduction est plus faible. Or il s'agit d'une tumeur moins dédifférenciée. On peut dès lors se demander si d'une façon générale la différence entre le foie normal et les hépatomes n'est pas à mettre en relation avec le degré de différenciation cellulaire. Les tumeurs dédifférenciées produisent une gamme moins étendue de divers types de RNA messagers et offrent une activité RNA-polymérasique plus faible. Parmi les tumeurs elles-mêmes celles dont la dédifférenciation est plus accusée, possède une activité RNA-polymérasique moins forte. Cette façon de voir est en bon accord avec des résultats rapportés antérieurement concernant la répartition des diverses fractions de RNA dans le noyau de cellules normales et tumorales ([9]).

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) Travail effectué avec la subvention NB-03803 de l'U. S. Public Health Service, avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique au titre de la Biologie moléculaire et du Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Biologie.

([2]) S. Busch, P. Chambon, P. Mandel et J. D. Weill, *Biochem. Biophys. Res. Communs.*, 7, 1962, p. 255.

([3]) P. Chambon, P. Mandel, J. D. Weill et S. Busch, *Life Sciences*, n° 5, 1962, p. 167.

([4]) J. D. Weill, S. Busch, P. Chambon et P. Mandel, *Biochem. Biophys. Res. Communs.*, 10, 1963, p. 122.

([5]) J. Chauveau, Y. Moule et C. Rouiller, *Exptl. Cell Res.*, 11, 1956, p. 317.

([6]) M. Revel, *Thèse de Doctorat d'État ès sciences*, Strasbourg, 1963, 105 pages.

([7]) J. L. Nussbaum et P. Mandel, non publié.

([8]) J. P. Zalta, R. Rozencwajg, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.
([9]) M. Wintzerith, N. Pete-Klein, I. Lipovski-de Lapparent, L. Mandel et P. Mandel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3690.
([10]) S. B. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 46, 1960, p. 1020.
([11]) I. H. Goldberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 201.

(*Institut National d'Hygiène, Paris,*
Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg
et *Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires,*
Strasbourg-Cronenbourg.)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Sur un facteur extra-chromosomique responsable de l'induction ultraviolette par conjugaison chez* Escherichia coli K 12. Note (*) de M. **Raymond Devoret** et Mme **Jacqueline George**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez *Escherichia coli* K 12, l'irradiation ultraviolette provoque la formation d'un facteur inducteur qui peut être transmis d'une cellule donatrice à une cellule réceptrice lorsque le mode de conjugaison exclut un transfert chromosomique. Le passage orienté du facteur inducteur (facteur BR) est étroitement lié à celui du facteur sexuel lors de la conjugaison.

Chez *Escherichia coli* K 12, des bactéries réceptrices F^- peuvent conjuguer avec divers types sexuels de bactéries donatrices caractérisées par leur aptitude à transférer à haute fréquence, soit une structure chromosomique, bactéries Hfr, soit l'épisome de fertilité F, bactéries F^+. Il existe, en outre, un type mâle intermédiaire, dit F′, qui transfère un fragment chromosomique associé au facteur de fertilité F^- (1).

A la suite du croisement entre une bactérie réceptrice lysogène $F^-(\lambda)^+$ (2) et une bactérie donatrice de type F^+ non lysogène préalablement irradiée avec de l'ultraviolet de longueur d'onde 2 537 Å, la bactérie réceptrice est induite à développer végétativement le phage λ (3) : c'est l'induction ultraviolette par conjugaison (I. U. C.) (4).

Dans cette Note, nous montrons les caractéristiques de l'induction ultraviolette par conjugaison en fonction du type de croisement mis en œuvre.

1° Cette induction obéit à la loi de polarité génétique découverte par Hayes (5). Elle se produit, en effet, lors du croisement $F^+ (\lambda)^{-*} \times F^- (\lambda)^+$ et non lors du croisement $F^+(\lambda)^+ \times F^- (\lambda)^{-*}$. Ce fait exclut l'intervention d'intermédiaires métaboliques excrétés dans le milieu de culture par les bactéries irradiées ainsi qu'un éventuel transfert réciproque de matériel cytoplasmique qui pourrait être impliqué dans le déclenchement de l'induction.

2° Cette induction n'est pas liée à la pénétration du chromosome mâle dans la bactérie réceptrice. Si l'on mesure lors d'un croisement $F^{+*} \times F^-$ l'efficacité de l'I. U. C. en fonction de la dose d'ultraviolet reçue par la bactérie donatrice (*fig.* 1), on constate que le taux d'I. U. C. augmente constamment pour tendre vers un plateau qui correspond à une fréquence de bactéries réceptrices induites égale à 50 %. En revanche, après une élévation minime aux doses faibles (5), la fréquence de recombinaison décroît fortement selon une radiosensibilité analogue à celle de la survie des bactéries donatrices. La transmission des marqueurs chromosomiques $T^+ L^+$ est négligeable, elle ne dépasse en aucun cas 10^{-3}.

Lors d'un croisement $Hfr^* \times F^-$, l'efficacité maximale de l'I. U. C. atteint tout au plus 1 % avec la souche Hfr H pour une dose (800 ergs . mm^{-2})

qui n'affecte pratiquement pas la transmission des marqueurs proximaux sélectionnés T^+ L^+ [6]. Des résultats similaires sont obtenus avec d'autres types de bactéries Hfr notamment avec Hfr 7 [1] et AB 311 [7].

Ainsi, l'efficacité de l'I. U. C. semble varier en sens inverse de la capacité de la bactérie mâle à transmettre une séquence chromosomique. C'est ce que confirment les résultats du croisement $F'^{*} \times F^-$ au cours duquel le taux de l'I. U. C. est inférieur à celui obtenu dans le croisement $F^{+*} \times F^-$.

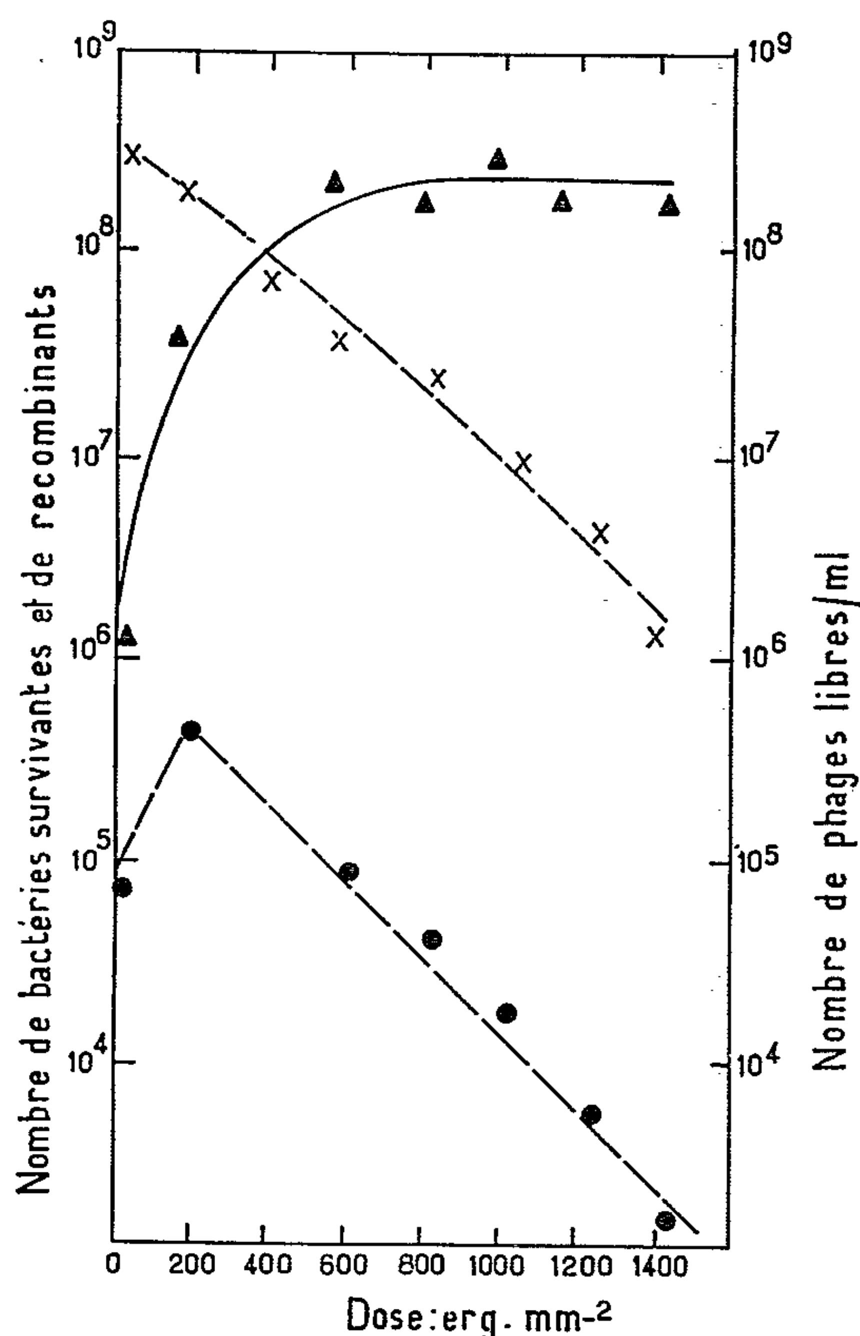


Fig. 1. — Des cultures exponentielles en bouillon de bactéries F^+ prototrophes $(\lambda)^- \lambda^S$ Sm^S et $F^-T^-L^-B_1^-(\lambda)^+ \lambda^R Sm^R$, à la concentration de 3.10^8 b/ml sont centrifugées à 4°C et reprises en tampon. Des échantillons de la culture de bactéries F^+ sont irradiés à doses croissantes. Les suspensions de bactéries F^+, F^{+*} [2], F^- sont centrifugées à nouveau et reprises en bouillon. A t = 0, on mesure pour chaque dose la survie des bactéries F^+(— × — × —) puis on mélange 2 ml de chaque suspension bactérienne F^+ et F^-. Ces échantillons sont incubés à 37°C. A t = 30 mn, on ajoute de la streptomycine (100 µg/ml). A t = 140 mn, chaque échantillon est centrifugé. On dénombre les phages libres dans le surnageant (▲—▲) et les recombinants $T^+L^+Sm^R$ dans le culot (●—●).

Quel que soit le type sexuel des bactéries donatrices, la fréquence d'appariement entre mâles et femelles est la même [1]. L'appariement cellulaire n'est donc pas une condition suffisante pour causer l'I. U. C. et l'on doit rejeter l'idée du rôle inducteur éventuel du contact de la bactérie réceptrice lysogène avec la paroi cellulaire de la bactérie donatrice irradiée. Les résultats précédents excluent également la possibilité d'un déclen-

chement de l'induction par passage de DNA chromosomique irradié dans la bactérie réceptrice. Ainsi, un déterminant non chromosomique est responsable de l'induction ultraviolette par conjugaison; nous proposons de le dénommer facteur BR (Borek-Ryan).

3° Le facteur BR est transféré précocement au cours du passage orienté du facteur sexuel F. Lorsqu'on compare en fonction du temps la libération des phages produits par l'I. U. C., croisement $F^{+}(\lambda)^{-*} \times F^{-}(\lambda)^{+}$, et par

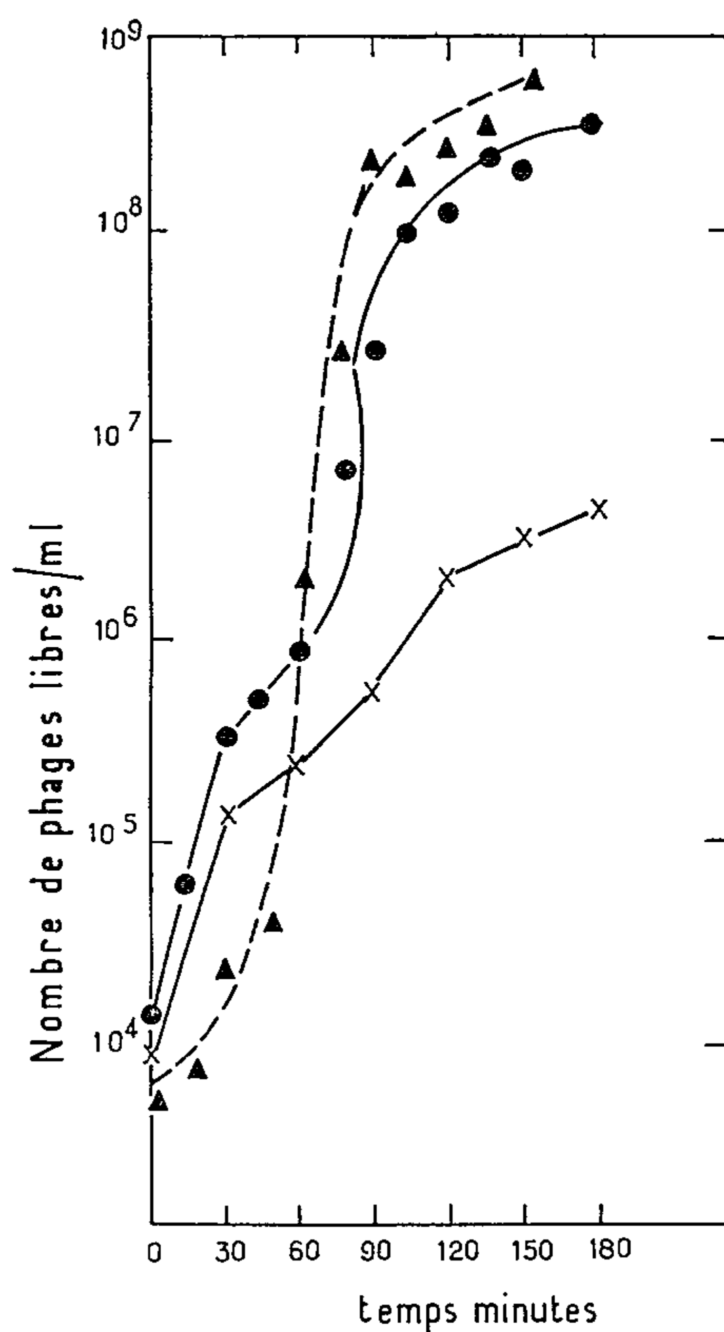


Fig. 2. — On mesure en fonction du temps par la technique au chloroforme ([11]) le taux de phages produits au cours des trois croisements suivants : $F^{+}(\lambda)^{-} \times F^{+}(\lambda)^{-*}$ (▲—▲), $F^{+}(\lambda)^{-*} \times F^{-}(\lambda)^{+}$ (●—●), $F^{+}(\lambda)^{-} \times F^{-}(\lambda)^{+}$ (×—×).
Les croisements sont effectués dans des conditions analogues à celles rapportées dans la légende de la figure 1, la souche F^{+} étant, de plus, résistante au phage λ. La dose d'irradiation est égale à 800 erg.mm^{-2}.

induction directe, croisement $F^{+}(\lambda)^{-} \times F^{-}(\lambda)^{+*}$, on constate que les particules phagiques apparaissent en moyenne 10 mn plus tard lors de l'I. U. C. (*fig.* 2). En outre, en interrompant la conjugaison par agitation mécanique et surinfection par un phage virulent ([1]), on voit que l'I. U. C. atteint après 20 mn de contact une valeur égale à 50 % de la valeur finale. Ces nombres sont en accord avec ceux qu'on obtient lorsqu'on mesure la cinétique du transfert d'un épisome irradié ([8]).

4° Le facteur colicinogène I qui, dans certaines conditions, est transféré à haute fréquence ([9]) permet d'effectuer le croisement $F^-(\lambda)^-$ (col. $I)^{+*}$ $\times F^-(\lambda)^+$ col. I^R. On obtient alors l'I. U. C. avec une efficacité supérieure à celle donnée par le transfert du facteur F ([10]).

On peut invoquer deux hypothèses pour rendre compte de nos résultats :

A. le transfert d'un épisome sexuel irradié, facteur F ou facteur colicinogène I, unité de réplication autonome, déclencherait l'induction;

B. celle-ci serait provoquée par un composé cytoplasmique radioformé qui ne pénétrerait dans la femelle que grâce au passage de l'épisome sexuel. Quel que soit le mécanisme mis en jeu, un déterminant extrachromosomique radio-formé joue un rôle important dans la chaîne des événements qui vont de l'absorption de l'énergie radiante au déclenchement de la réplication du DNA du phage tempéré ([12]).

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) F. Jacob et E. Wollman, *Sexuality and the Genetics of Bacteria*, Academic Press, New York, 1961.

([2]) Symboles utilisés : Lysogénie pour le phage $\lambda(\lambda)^+$, non lysogénie $(\lambda)^-$; sensibilité au phage $\lambda(\lambda^S)$, résistance (λ^R); incapacité de synthétiser la thréonine (T^-), la leucine (L^-), la vitamine $B_1 (B_1^-)$; colicinogénie pour la colicine I (col. $I)^+$, résistance à la colicine I (col. I^R). L'astérisque * signifie que la culture a été irradiée préalablement au croisement.

([3]) E. Borek et A. Ryan, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 67.
([4]) R. Devoret et J. George, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2227.
([5]) W. Hayes, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 75.
([6]) F. Joset et T. Wood, Communication personnelle.
([7]) E. L. Taylor et E. Adelberg, *Genetics*, 45, 1960, p. 1233.
([8]) A. Rörsch et R. Devoret, résultats non publiés.
([9]) M. Monk et R. Clowes, *J. Gen. Microb.*, 1964 (sous presse).
([10]) M. Monk et R. Devoret, *Ann. Inst. Pasteur*, 1964 (sous presse).
([11]) J. Sechaud et E. Kellenberger, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 162.

([12]) Ce travail a bénéficié de fonds de l'Euratom sous le contrat n° 030-63-3 B. I. A. S.

(*Laboratoire des Faibles radioactivités, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect viral dans des cultures mixtes de sarcome* S 180 *de Souris et de mesonephros d'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Daniel Zagury** et Mlle **Danielle Cuminge**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'examen, au microscope électronique, de cultures organotypiques de sarcome S 180 de la souris C 57, associé à du mésonéphros d'embryons de Poulet, a révélé la présence de deux types de particules d'aspect viral. Ces particules, distinctes morphologiquement, proviendraient, les unes du sarcome S 180, les autres du mesonephros du Poulet.

Ce travail a porté sur :

1° des fragments de sarcome S 180 fraîchement prélevés sur la souris C 57;

2° des fragments de tumeur mis en culture organotypique sur milieu de Wolff et Haffen (1);

3° des prélèvements de tissus conjonctifs et de rates de cinq souris C 57. Parmi ces cinq souris, deux étaient cancéreuses, les trois autres saines.

Les explants, déposés dans une poche de membrane vitelline (d'après É. Wolff, 1960) (2), sont maintenus à 37° pendant 4 jours. Dans certaines cultures, de la cortisone est ajoutée au milieu.

Des fragments sont fixés au liquide de Palade inclus à l'araldite; les coupes sont observées aux microscopes Hitachi et O. P. L.

L'examen des fragments de tumeurs *in situ* a révélé la présence de deux types de particules d'aspect viral. Les unes sont intra, les autres extracellulaires (*pl.* I, *fig.* 1, 2 et 3). Les premières sont isolées dans le cytoplasme ou groupées au niveau de vacuoles, en nombre plus ou moins important. Généralement sphériques, elles mesurent de 40 à 50 mμ de diamètre et contiennent un corpuscule central plus ou moins contrasté. Ce corpuscule, s'il est clair, apparaît entouré d'une membrane très dense; autrement il est séparé d'une membrane externe par une zone de moindre densité (*pl.* I, *fig.* 1).

Les particules extra-cellulaires, moins fréquemment rencontrées, sont localisées à proximité, et parfois même au contact de la membrane cellulaire. Elles sont très souvent mêlées à des fibrilles conjonctives. Sphériques, elles mesurent environ 80 mμ de diamètre. Leur corpuscule central, de densité variable, est séparé de la double membrane externe par un espace de plus faible densité (*pl.* I, fig. 2 et 3).

Les cellules riches en particules virales présentent généralement un noyau à chromatine marginée et à nucléole structuré. Leur cytoplasme, quelquefois altéré, contient de nombreuses vacuoles.

Le sarcome, cultivé en présence de mesonephros, a permis d'observer des particules d'aspect viral en tous points semblables à celles décrites

précédemment. Cependant leur nombre semble plus faible que dans la tumeur *in situ* (*pl.* II, *fig.* 1 et 2).

Par contre, les explants traités à la cortisone montrent une nette augmentation du nombre de ces particules. Cette augmentation porte à la fois sur les particules extra et intra-cellulaires (*pl.* II, *fig.* 3 et *pl.* III, *fig.* 1 et 2).

Nous n'avons trouvé de particules ni dans la rate ni dans le tissu conjonctif de souris C 57, saines ou cancéreuses.

Quelle est l'origine de ces particules dans les cellules du sarcome S 180 ?

1° Un « facteur » exogène, acquis au cours des traitements, n'est pas à retenir. Le fait que des fragments de tumeur fraîchement prélevée contiennent ces particules permet d'éliminer cette hypothèse.

2° Un facteur de surinfection ajouté à la tumeur doit être pris en considération. La souris hôte pourrait héberger un virus qui prolifère au niveau des cellules du sarcome S 180, considéré comme un bon milieu de culture de virus. Les virus pourraient s'y développer en nombre suffisant pour apparaître sur nos coupes. Bien qu'on n'ait pas retrouvé de particules dans d'autres tissus de la souris C 57 (tissus conjonctif et rate), l'hypothèse d'une surinfection virale reste à envisager.

4° Existe-t-il un déterminant cancérigène formé ou porté par ces particules d'aspect viral ? Seule l'expérimentation biologique qui reproduirait la tumeur à partir d'un extrait acellulaire à contenu viral, pourrait confirmer cette hypothèse.

Nous avons également observé un autre type de particules d'aspect viral dans plusieurs associations de sarcome S 180 et de mesonephros. De forme arrondie, elles mesurent environ 100 mμ de diamètre. Elles présentent un corpuscule central très dense, le nucléoïde, séparé de la

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

Fig. 1. — Particules d'aspect viral intra-cellulaires dans le sarcome S 180 *in situ*. V, vacuoles; N, noyau (G × 53 320).

Fig. 2 et 3. — Particules d'aspect viral extra-cellulaires. V, virus (G × 68 000 et 68 000 respectivement).

Planche II.

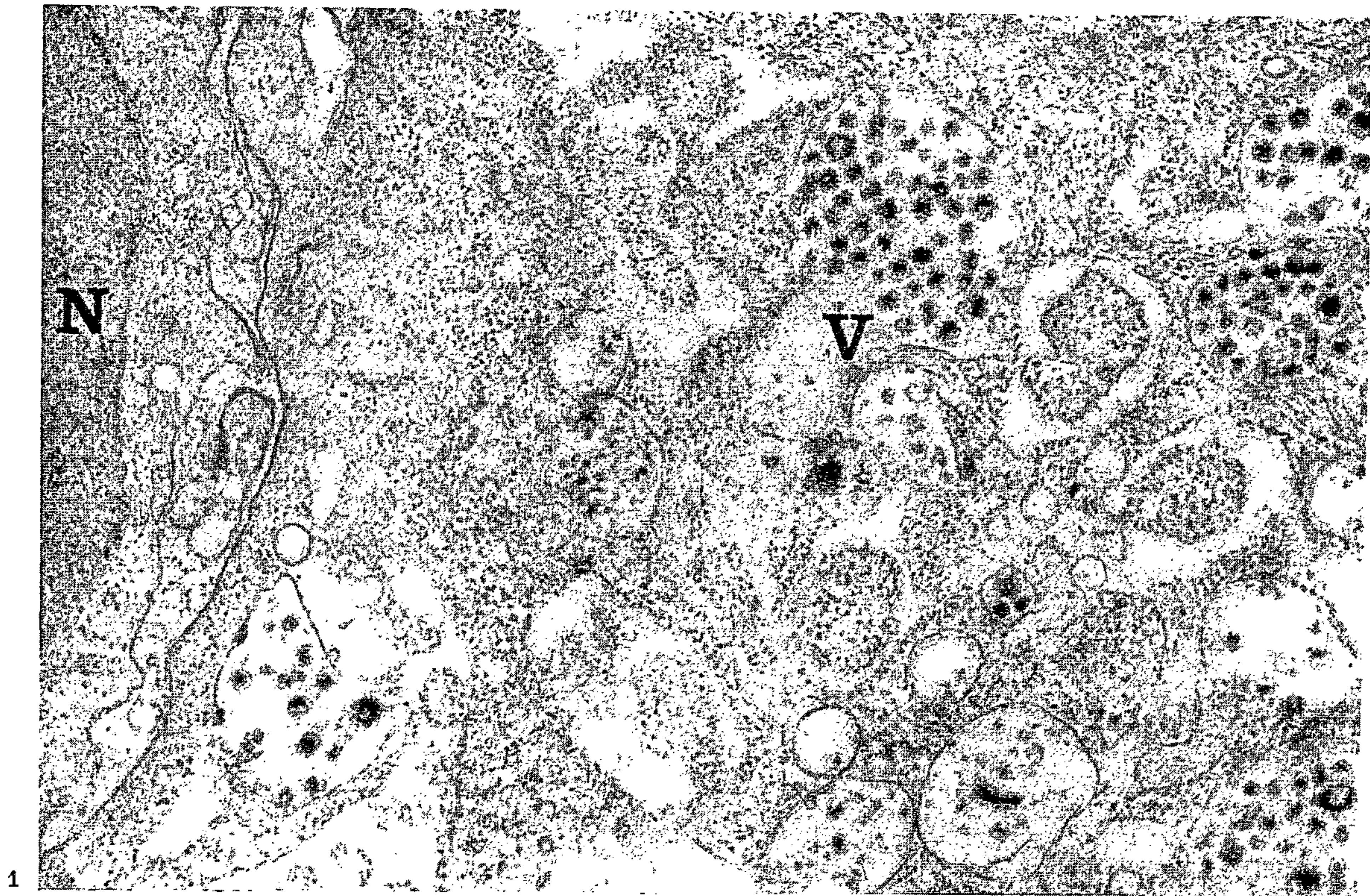
Fig. 1. — Particules extra-cellulaires dans le sarcome S 180 cultivé en présence de mesonephros. V, virus (G × 51 000).

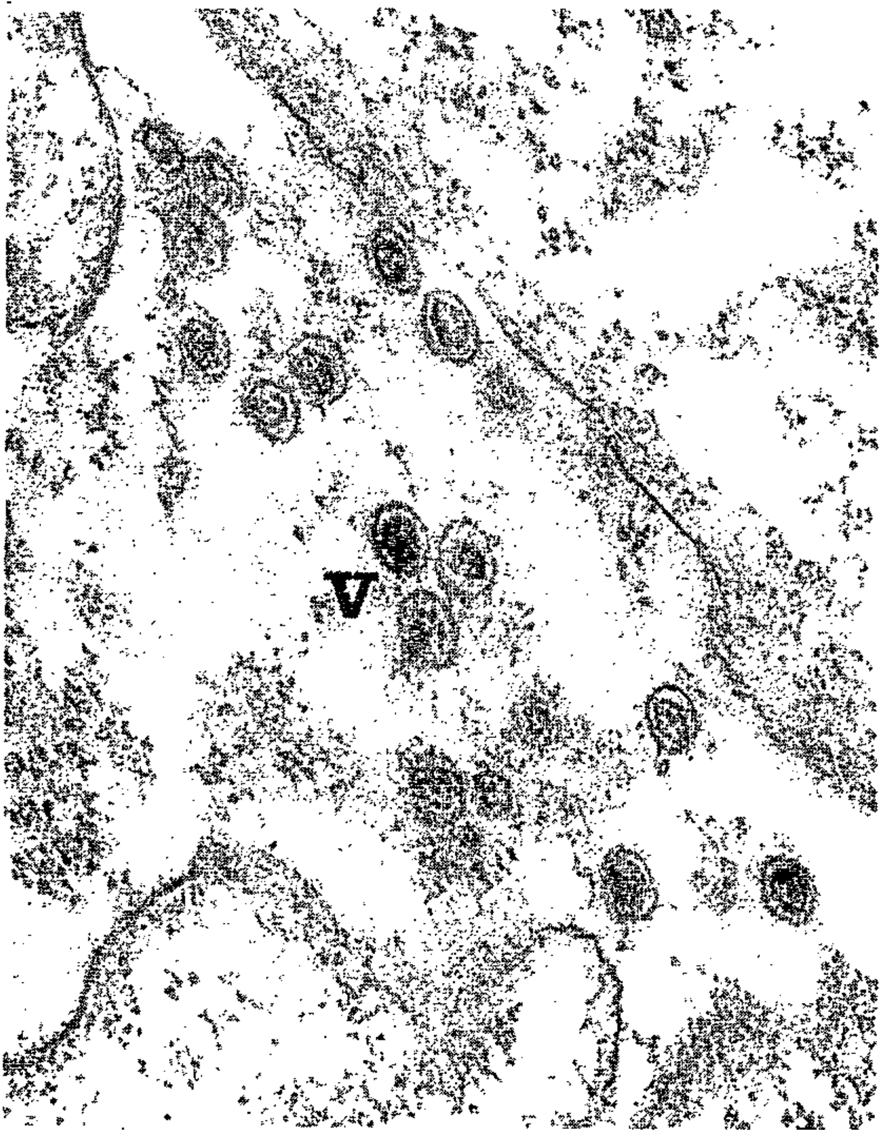
Fig. 2. — Particules intracytoplasmiques dans une cellule du sarcome S 180 cultivé en association avec du mesonephros. V, virus (G × 32 750).

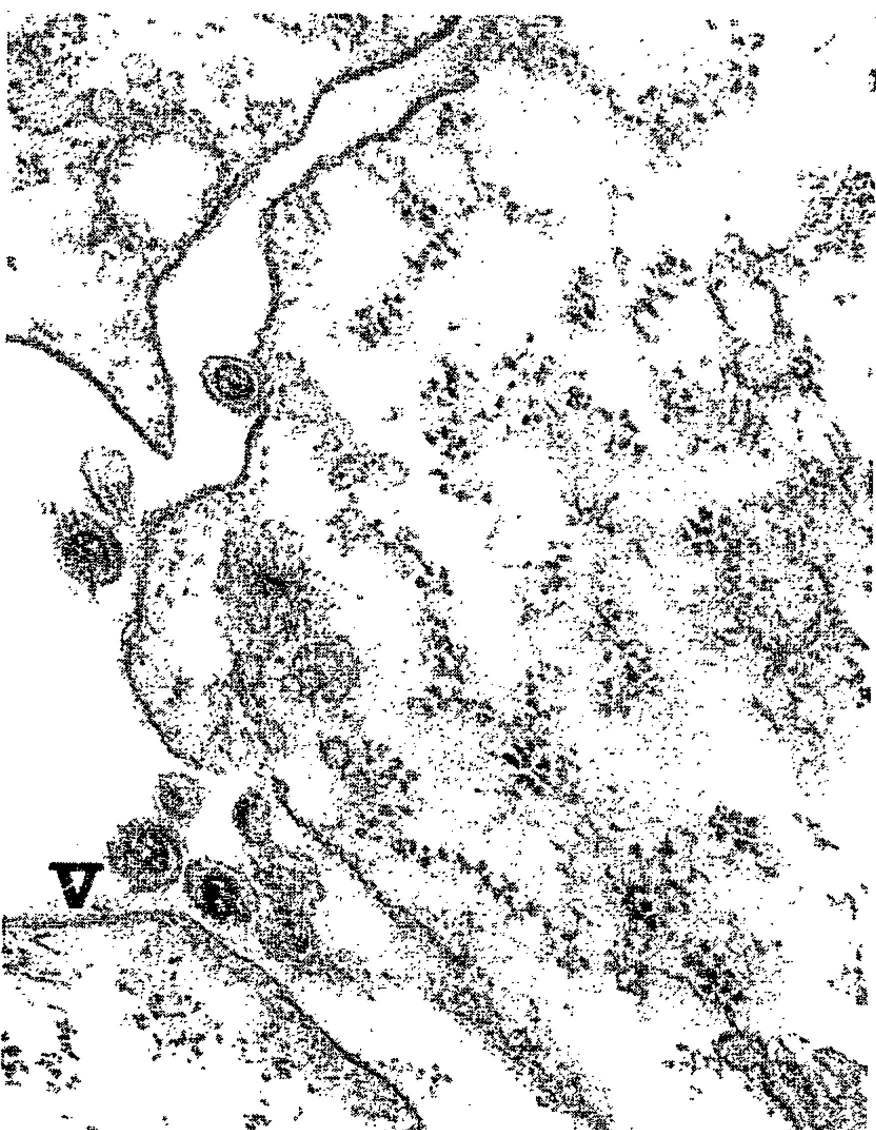
Fig. 3. — Particules intracytoplasmiques dans une cellule du sarcome S 180, provenant d'un explant traité à la cortisone. N, noyau; V, virus (G × 32 750).

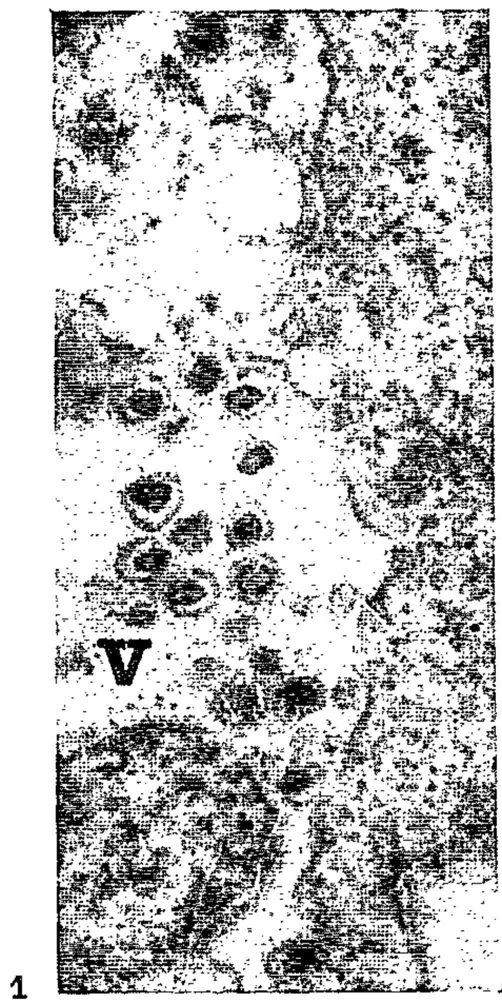
Planche III.

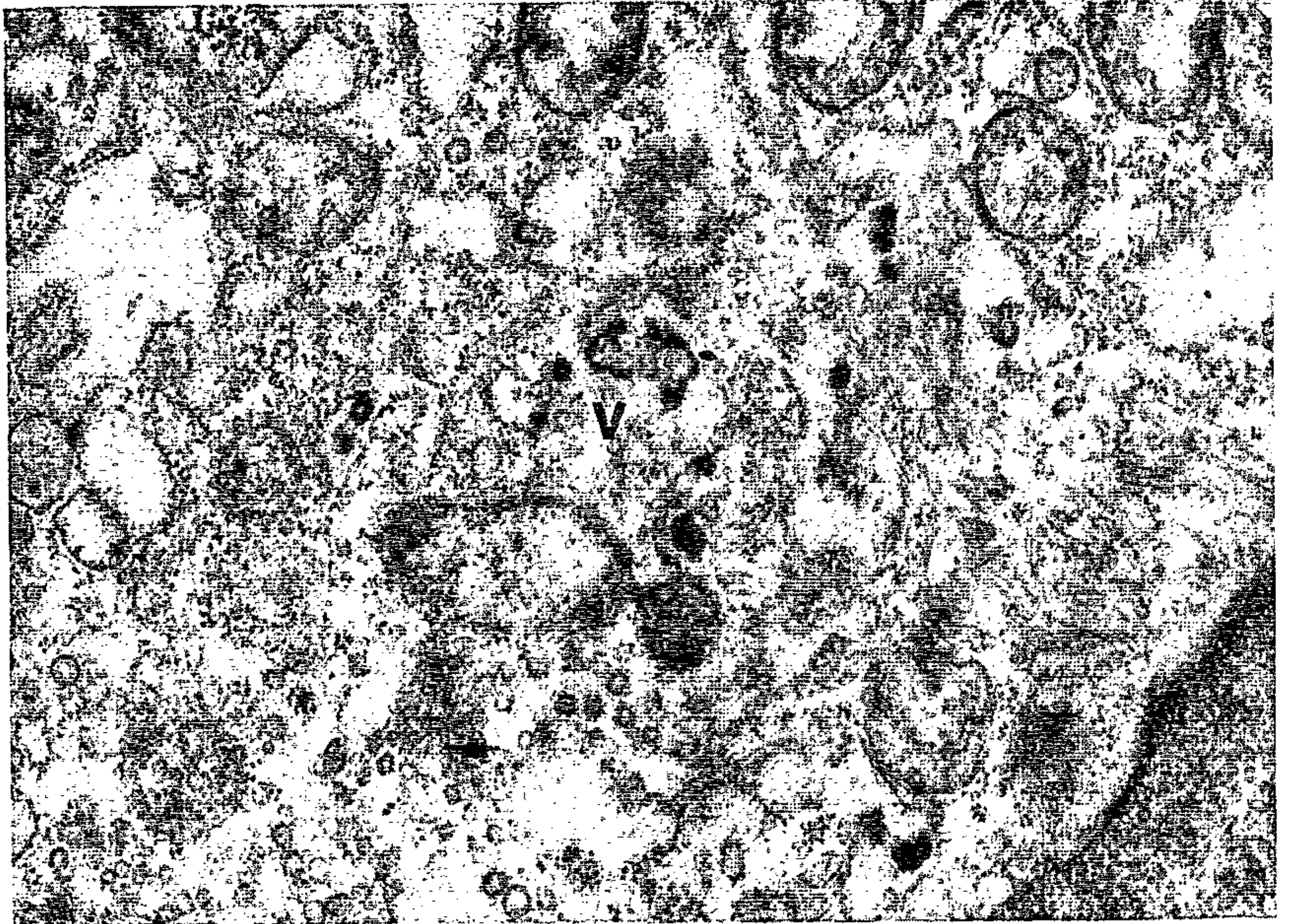
Fig. 1 et 2. — Particules virales extra-cellulaires dans le sarcome S 180 cultivé en présence de mesonephros et traité à la cortisone. C, fibrilles conjonctives; V, virus (G × 45 000 et 61 000 respectivement).

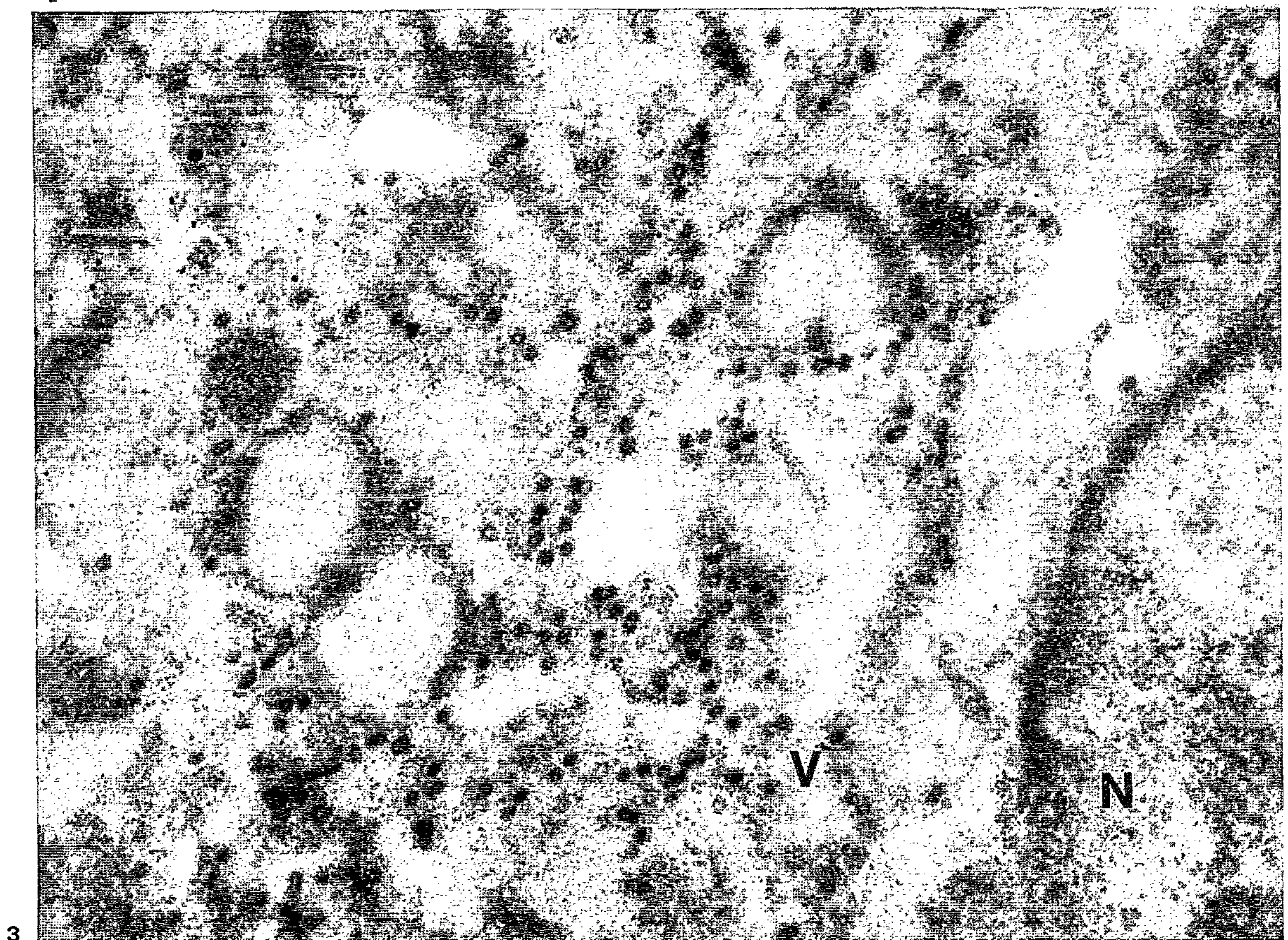

N
V
1

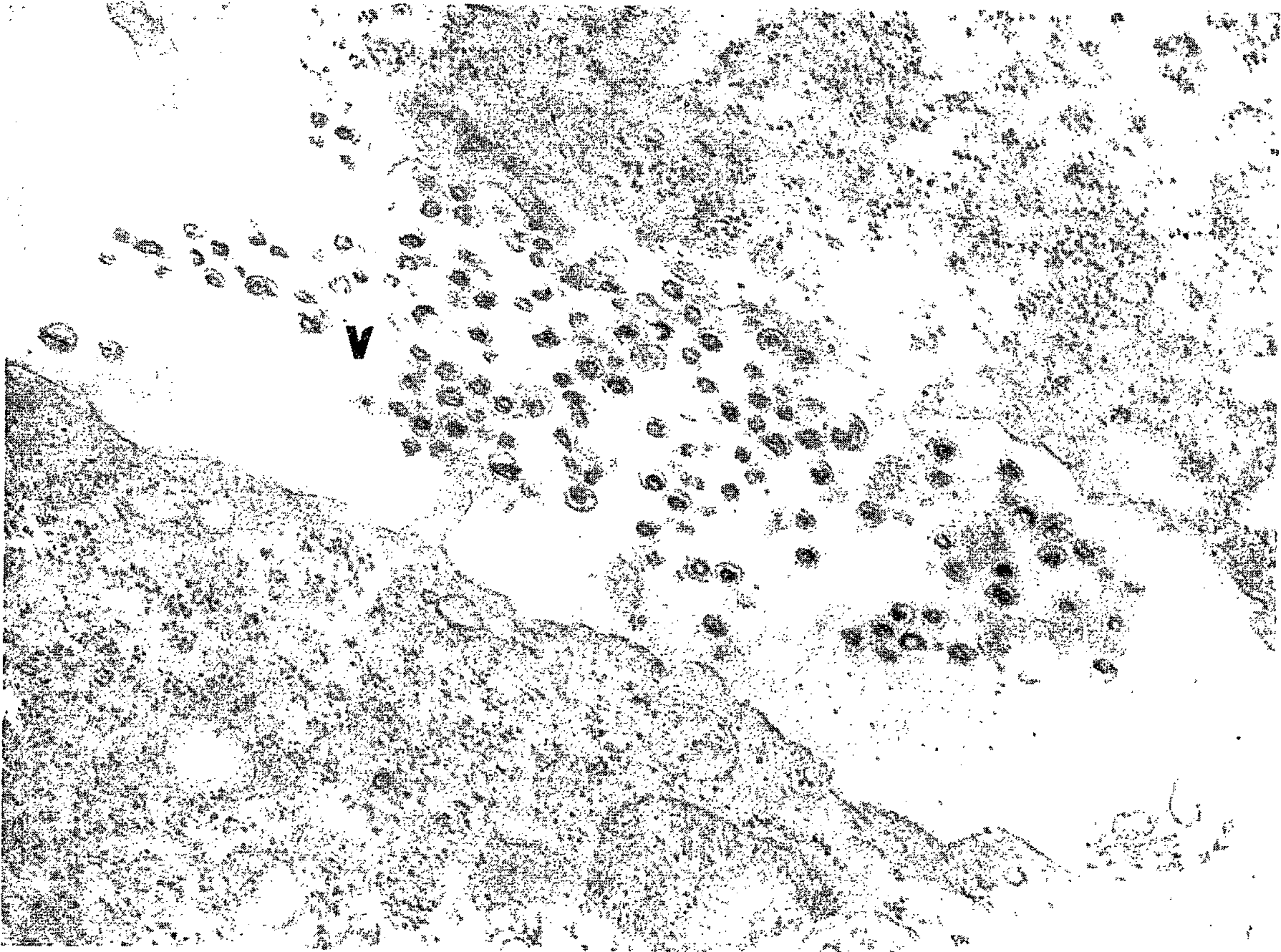

V
2

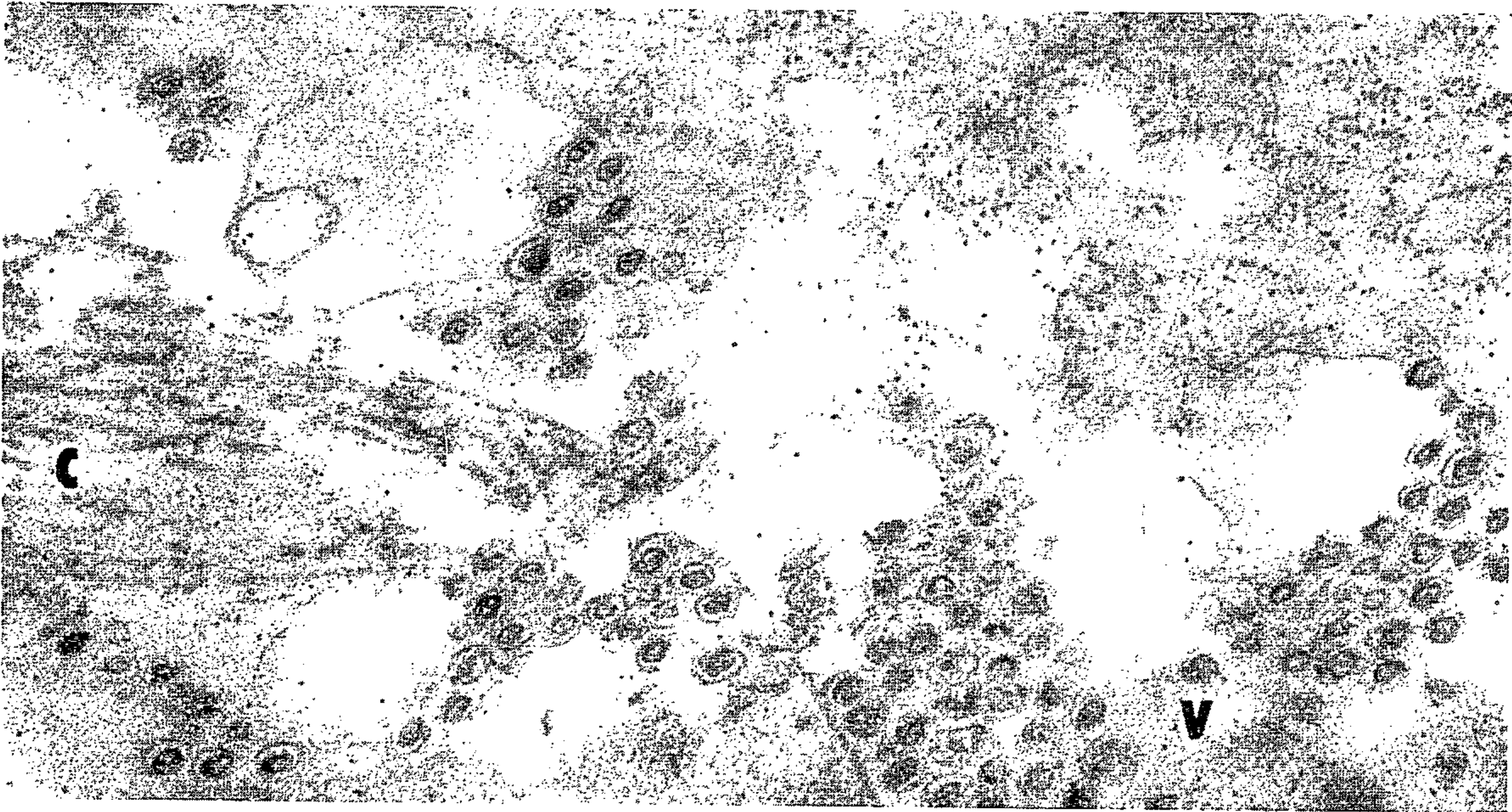

V
3


V
1

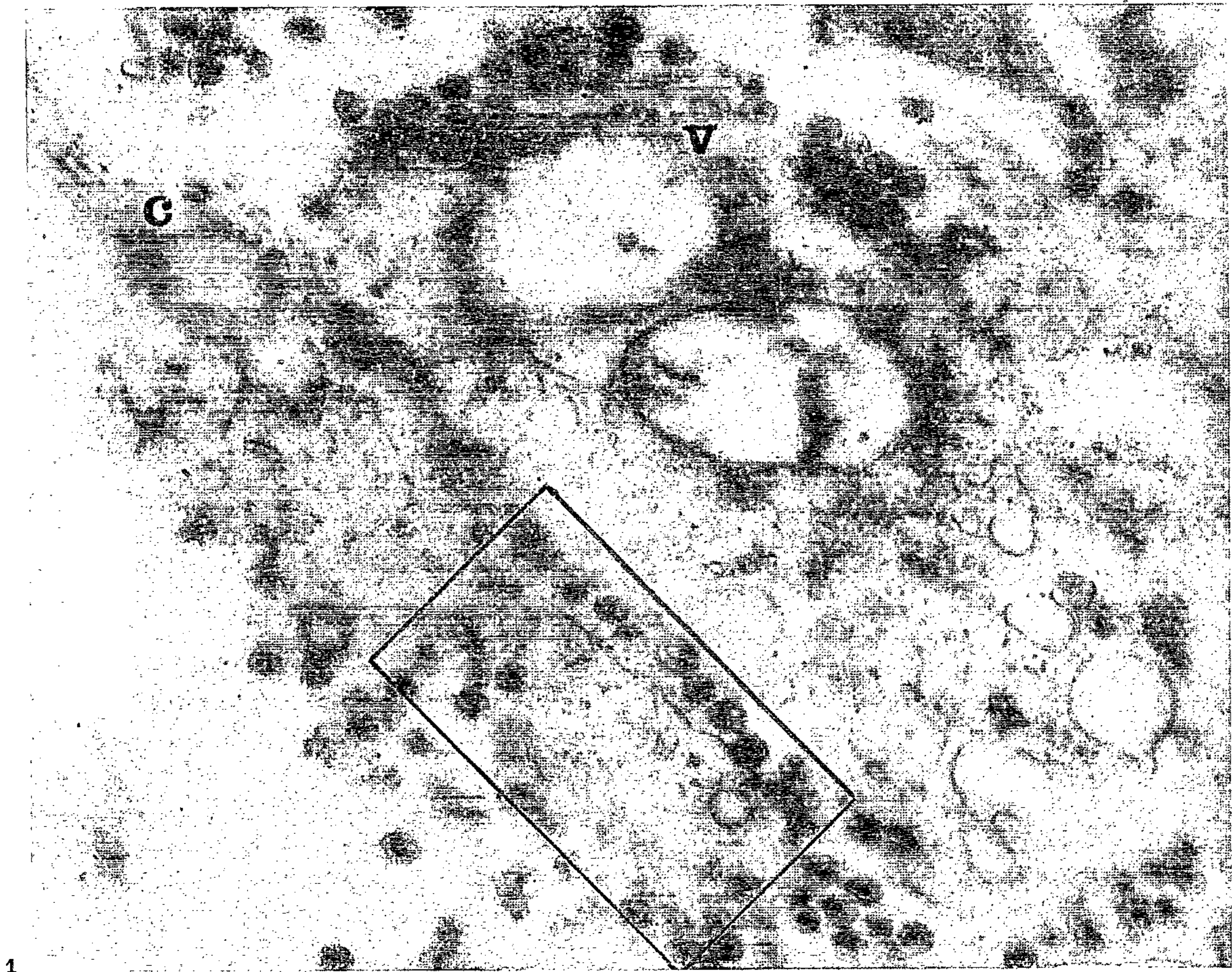

V
2


V
N
3

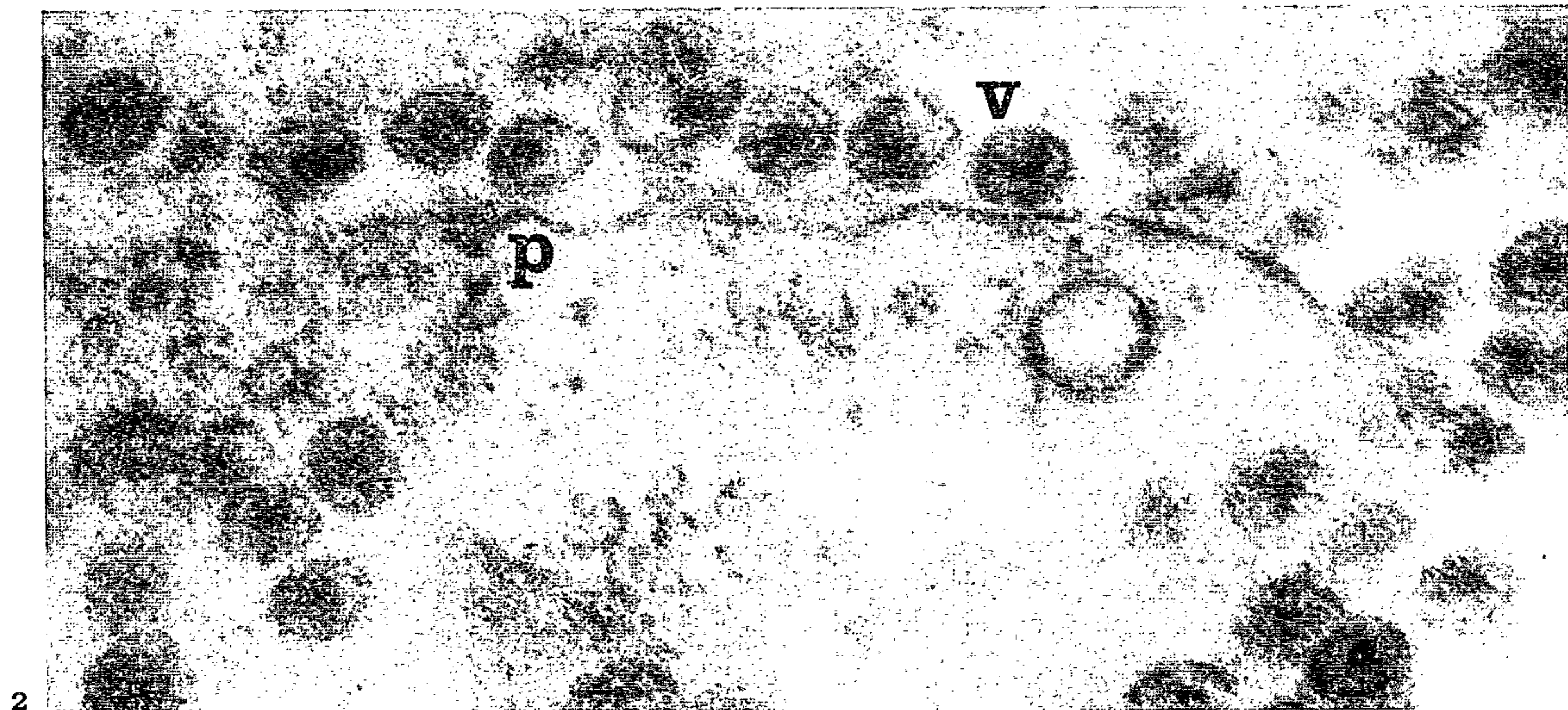

V
1


C
V
2

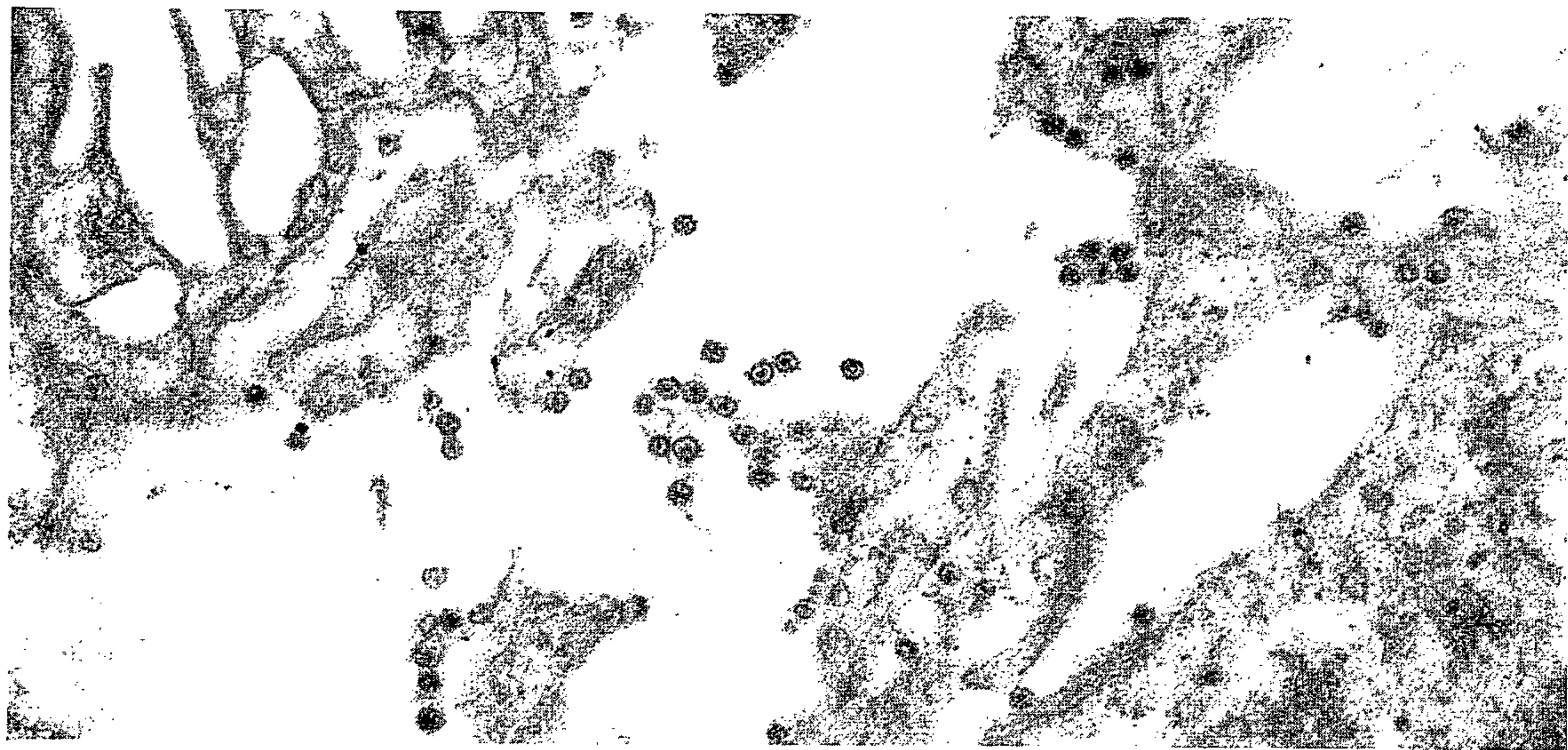
*

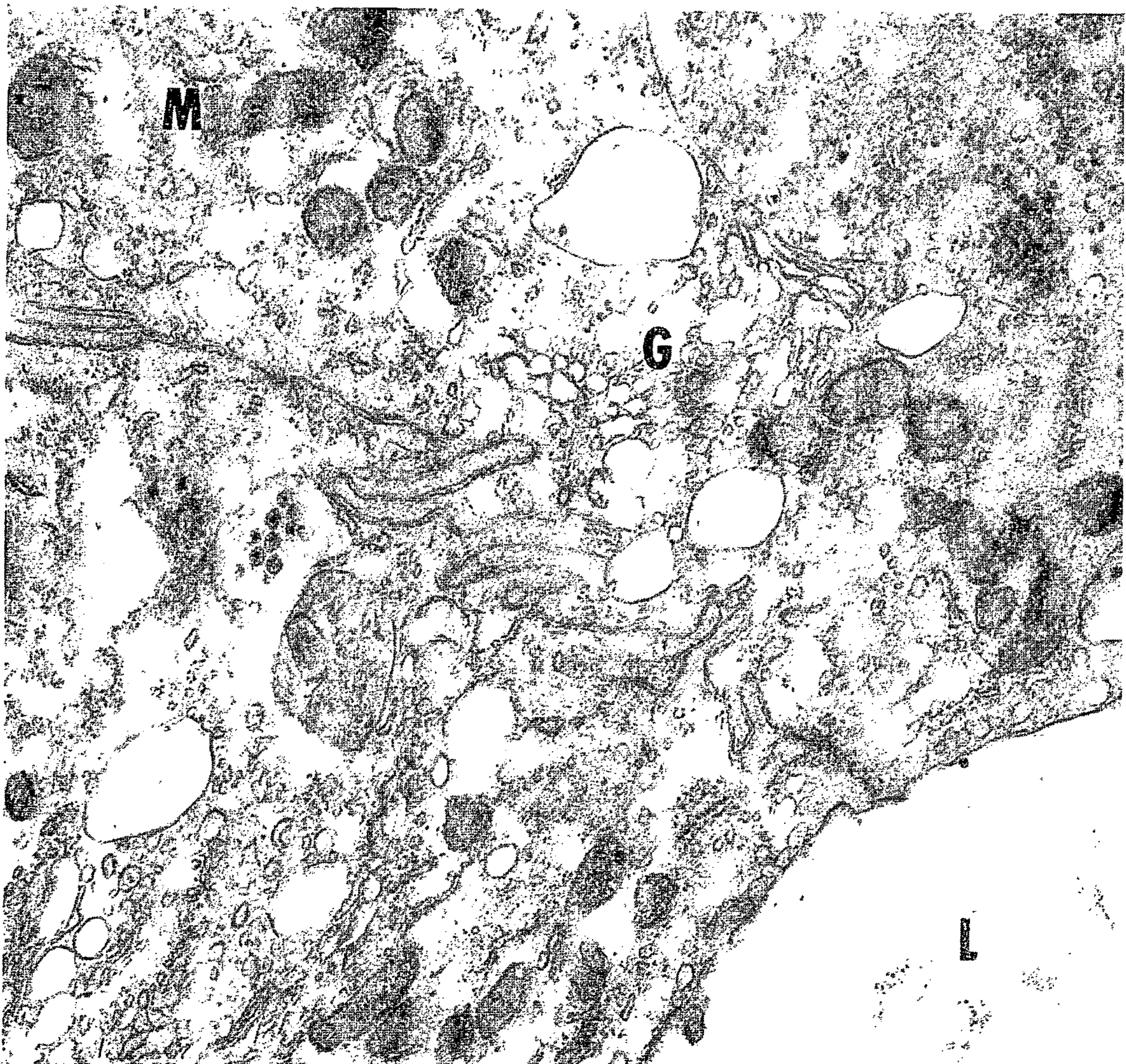


1



2


1



2

Planche IV.

Fig. 1. — Second type de particules d'aspect viral, trouvées au contact de la membrane cellulaire d'une cellule du sarcome associé à du mesonephros. C, fibrilles conjonctives V, virus (G × 59 000).

Fig. 2. — Agrandissement de la figure 1. P, membrane cellulaire; V, virus (G × 120 000).

Planche V.

Fig. 1. — Particules virales au voisinage d'une cellule d'un glomérule mesonephrotique d'embryon de Poulet, cultivé en association avec une tumeur (G × 25 500).

Fig. 2. — Particules virales dans une cellule d'un tube mesonephrotique cultivé en association avec des cellules KB. G, Golgi; L, lumière; M, mitochondries; V, virus (G × 24 000).

membrane externe par un anneau de moindre densité, assez large, de 250 Å d'épaisseur. Ces particules sont toujours extra-cellulaires. Elles sont situées très près de la membrane cellulaire, et parfois même à son contact (*pl.* IV, *fig.* 1 et 2). Nous avons trouvé ces particules au voisinage des cellules conjonctives du sarcome et du mesonephros, ainsi qu'au contact des tubes et des glomérules mesonephrotiques (*pl.* V, *fig.* 1).

Soulignons encore que des particules morphologiquement semblables ont été trouvées dans les cellules du mesonephros associées à une culture organotypique des cellules KB. Cancer et mesonephros étaient séparés par la membrane vitelline selon la méthode de Wolff et Wolff [1961 ([3])]. Dans ce cas, les particules étaient localisées dans le cytoplasme d'une cellule épithéliale d'un tube mesonephrotique (*pl.* V, *fig.* 2).

Le fait que nous n'ayons jamais rencontré de telles particules ni dans les cellules cancéreuses du sarcome S 180 *in situ*, ni dans les cellules KB, nous permet de considérer que ces particules ont pour origine le mesonephros de l'embryon de Poulet.

Toutefois, l'examen des cultures témoins de mesonephros seul n'a jamais jusqu'ici révélé la présence de telles particules. Seules quelques associations mesonephros-tumeur (11 cas sur plus de 200) nous ont permis de les déceler. Le nombre des témoins est cependant statistiquement trop restreint pour qu'on puisse affirmer que cette association facilite l'apparition de ces particules dans les explants mesonephrotiques.

En résumé, nous avons trouvé des particules d'aspect viral dans des cultures mixtes de mesonephros d'embryon de Poulet et de sarcome de Souris S 180. L'étude morphologique des explants permet de penser que les unes proviennent du sarcome S 180 de la Souris, les autres du mesonephros du Poulet.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas reports on Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(2) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.
(3) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *Develop. Biol.*, 3, 1961, p. 767-786.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France* et *Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés de la Faculté des Sciences.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUIN 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Guillaume Valette** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Louis Hackspill.*

M. **Roman Kozlowski**, élu Correspondant pour la Section de Géologie, adresse ses remerciements à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Albert Caquot** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *L'étanchéité dans la construction*, par Édouard Varlan, dont il a écrit la *Préface.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— *Professeur Ernst Gaümann*, 1893-1963, par Elias Landolt;

— un *Fascicule Jubilaire en l'honneur du* 75e *anniversaire de* M. *Charles Ferrière* in *Entomophaga.*

M. **Jean Delhaye**, Correspondant de l'Académie, adresse à l'Académie une collection de tirages à part de ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les étapes de la biologie*, par Maurice Caullery, nouvelle édition remaniée et mise à jour par Jean Torlais.

2° University of California : *On the asymptotic behavior of Bayes' estimates in the discrete case*, par David A. Freedman (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) [1].

3° *Les Isotopes*, par Claude Rocchiccioli.

(1) Tome 255, 1962, p. 1851-1852.

4° Conférences données au Palais de la Découverte : le 8 juin 1963 (n° A 296), par Abraham Moles : *Méthodologie de la création scientifique*; le 1er février 1964 (n° D 96), par Pierre Speziali : *Charles-François Sturm* (1803-1855); *documents inédits.*

5° *Éléments de calcul matriciel,* par Gilbert Cahen.

6° *Présence animale* (par les Élèves de l'École Nationale vétérinaire d'Alfort).

7° *Les triterpénoïdes en physiologie végétale et animale,* par Pierre Boiteau, Mme B. Pasich et A. Rakoto Ratsimamanga.

8° *A study of bronchial asthma, with special reference to its long-term consequences for respiratory and circulatory function and socio-medical condition,* par Lars Irnell (Thèse, Uppsala).

9° *Problems in motion perception,* par Ronald L. Cohen (Thèse, Uppsala).

10° *A study on Proteinbound Sulfhydryl Groups in Pulmonary Cytodiagnosis, and their significance in cancer diagnosis compared with the Papanicolaoù technique and acridine-orange fluorescence microscopy,* par Lars-Gösta Wiman (Thèse, Uppsala).

11° Geofisica pura e applicata : *Die Änderung der Kondensations-Kernkonzentration bei Niederschlägen, Nebeln und Gewittern,* par W. Müller.

12° Académie de la République populaire Roumaine : *Limfogranulomatoza maligna,* par St. Berceanu, R. Geib, A. Georgescu, Mariana Gociu, P. Grozea, D. Micu, M. Petrescu, T. Roxin, Mihaela Stoichita, C. Velican et Marcela Zamfirescu-Gheorghiu.

13° Id. *Principii si mijloace noi de automatizare a actionărilor electrice,* par D. Damsker.

14° Id. *Parotidita epidemica (oreionul),* par Mignon Gruia.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce le décès, survenu à Dijon, le 28 mai 1964, de M. **Louis Fage**, Membre pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Jean Piveteau** et **Camille Arambourg** sont désignés pour représenter l'Académie dans le **Conseil Supérieur de la Recherche Archéologique**, Section des antiquités préhistoriques crée par décret du 23 avril 1964.

M. **Georges Poivilliers** est désigné pour représenter l'Académie au Xe **Congrès international de Photogrammétrie**, qui aura lieu à Lisbonne (Portugal), du 7 au 19 septembre 1964.

A 16 h 35 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le Président, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre libre vacante par la mort de M. *Louis Hackspill*, présente la liste suivante :

En première ligne..........	M.	**Jean Verne**
En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*..	MM.	**Maurice Letort** **René Lucas**
En troisième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*..	MM.	**Jean-Albert Gautier** **Auguste Loubatières** **Alexandre M. Monnier**
A ces noms, l'Académie adjoint ceux de........................	MM.	**Henri Normant** **Guillaume Valette.**

Sur la proposition du Comité national français d'Astronomie, transmise par M. **André Lallemand**, sont désignés pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale que l'**Union Astronomique Internationale** doit tenir à Hambourg, du 25 août au 3 septembre 1964 :

Comme délégués munis de pouvoirs spéciaux : MM. **André Lallemand**, Membre de l'Académie, **Charles Fehrenbach**, Correspondant, **Paul Couderc**, **Jean-Claude Pecker**, **Daniel Barbier**, **Jean-François Denisse**, **Audouin Dollfus**, **Bernard Guinot**, **Raymond Michard**, **Pierre Semirot**.

Comme délégués techniques : MM. **André Couder**, **André Danjon**, **André Gougenheim**, **Pierre Tardi**, Membres de l'Académie, M. **Jean Delhaye**, Correspondant, MM. **Henri Andrillat**, **Louis Arbey**, **André Boischot**, **Roger Bouigue**, **Daniel Chalonge**, **Pierre Jacquinot**, **Vladimir Kourganoff**, **Pierre Lacroute**, **Paul Müller**, Mme **Charlotte Pecker-Wimel**, MM. **Jean Rösch**, **Nicolas Stoyko**, **Evry Schatzman**, Mme **Yvette Andrillat**, MM. **Charles Bertaud**, **Joseph Bigay**, Mlle **Marie Bloch**, Mme **Guisa Cayrel de Strobel**, MM. **Roger Cayrel**, **Georges Courtes**, Mlle **Renée Canavaggia**, MM. **Paul Couteau**, **Maurice Duchesne**, Mlle **Lucienne Divan**, M. **Michel Henon**, Mme **Renée Herman**, MM. **Jean Kovalevski**, **Jacques Lévy**, **Marius Laffineur**, **Pierre Mianes**, **Roger Peyturaux**, **Henri Van Regemorter**, **Théo Weimer**, **Gérard Wlerick**.

Comme délégués techniques suppléants : MM. **Jacques-Émile Blamont**, **Bernard Decaux**, **Fernand Nahon**, **Jean Terrien**, **Jacques Boulon**, Mlle **Marian**

Bretz, M. Henri Camichel, Mlle Marguerite Chopinet, Mme André Duflot, MM. Émile Le Roux, Michel Trellis, Roger Servajean.

Sur la proposition du Comité national français de Géologie, la délégation française à l'Assemblée générale que l'Union internationale des sciences géologiques tiendra à New Delhi, du 14 au 22 décembre prochain, est ainsi composée :

Chef de délégation : M. Marcel Roubault, Correspondant;

Chef adjoint : M. Pierre Routhier;

Membres : MM. Jean Wyart, Membre de l'Académie, MM. Georges Choubert, Jean Cuvillier, Louis Dubertret, Jacques Flandrin, Antoine Gangloff, Bernard Geze, Jean Goguel, Pierre Laffitte, Robert Laffitte, Albert F. de Lapparent, Jean Lombard, Jean Marçais, Alain Perrodon, Henri Nicolas, Jean Roger, Maurice Roques, Henri Termier.

Sur la proposition de MM. Coulomb et Tardi, est approuvée bien qu'elle n'ait pas pu, en raison de l'urgence, être soumise à l'Académie, l'adjonction à la délégation française à la Ve Assemblée générale tenue par le Committee on Space Research (C.O.S.P.A.R.) des délégués suppléants dont les noms suivent :

MM. Robert Grandpierre, Léopold Facy, Jean-Louis Steinberg, Jean Papetlepine, Michel Garnier, René Benoit, Mme Marie-Lise Chanin.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1964.

Estratto da *La Rivista italiana delle sostanze grasse*, n° 3, mars 1964, p. 143 : *Étude de quelques amides par chromatographie en phase gazeuse*, par JEAN-LOUIS PARROT et MARCEL PATY; p. 149 : *Étude par chromatographie en phase gazeuse de quelques réactions d'amides dérivant de la pipéridine*, par JEAN-LOUIS PARROT et MARCEL PATY. Cusano Milano, Arti Grafiche Colombo; 2 tirages à part 31 cm.

Le développement par la science et la technique. Tome I : *Un monde de promesses.* Tome II : *Les ressources naturelles.* Rapport sur la conférence des Nations Unies sur l'application de la science et de la technique dans l'intérêt des régions peu développées. Paris, Dunod, 1963; 2 vol. 25 cm.

Statut du Comité international pour les bauxites, les oxydes et les hydroxydes de l'aluminium. Zagreb, Académie yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Pierre Pruvost).

Colloques internationaux du Centre national de la Recherche scientifique, n° 120. *Les dérivés organo-métalliques*, Paris, 24-28 septembre 1962. Paris, Éditions du C. N. R. S. 1963; 1 vol. 27 cm.

Katalog 1947-1961. Akademie-Verlag, Berlin, 1961; 1 vol. 21 cm.
Id. *Erste ergänzung* 1962 *und* 1. *Halbjar* 1963. Akademie-Verlag, Berlin; 1 fasc. 21 cm.

Claude Bernard, par LEV N. KARLIK. Moscou, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1964; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Le jubilé du VIe centenaire de l'Université Jagellonne de Cracovie. Informateur. Krakow 1964; 1 vol. 20,5 cm.

Dictionnaire des difficultés de la langue française, par ADOLPHE V. THOMAS, sous la direction de MICHEL DE TORO. Paris, Librairie Larousse, 1964; 1 vol. 20 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

L'apport des médecins français d'Algérie dans le domaine médico-chirurgical, par R. LEJEUNE, in *Phlébologie*, n° 4, 1963. Paris, L'Expansion scientifique française, 1963; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Fundamental topics in relativistic fluid mechanics and magnetohydrodynamics, edited by ROBERT WASSERMAN, CHARLES P. WELLS, p. 125 : *Some new aspects of magnetohydrodynamic phenomena*, by JOHN CARSTOIU. New York, London, Academic Press, 1963; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Henri Villat).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Ensemble de comptage à enregistrement automatique*, par BERNARD PIERRE. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2.335. *Étude des transformations des alliages uranium-niobium à faible teneur en niobium trempés depuis les domaines* γ *et* $\beta + \gamma$, *puis revenus à différentes températures. Comparaison avec les alliages uranium-molybdène*, par CLAUDE COLLOT. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2.341. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963; 2 fasc. 27 cm.

Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des Affaires culturelles et techniques. *Rapport d'activité*, 1963; 1 fasc. 27 cm.

La Obra de Beauperthuy (1807-1871). Caracas, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

Métastases osseuses et tumeurs malignes des os, par LUCIEN MALLET. Paris, S. P. E. I., 1963; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Léon Binet).

Université de Paris. Palais de la découverte. Série A 301 : *Le plancton et l'Homme*, par MAURICE AUBERT; 1 fasc. 18 cm.

Apparition d'hépatomes malins dans les élevages de truites arc-en-ciel (Salmo gairdneri). *Aspects géographiques et histologiques; facteurs génétiques et nutritionnels*, par JEAN-C. LEVADITI, PIERRE BESSE, RICHARD VIBERT, PIERRE DESTOMBES, J.-C. GUILLON, Mme OLGA NAZIMOFF et Mlle A.-M. NORMAND. Extrait de *La Presse médicale*, n° 55, 1963; 1 tirage à part 35 cm.

Voltaire and the Encyclopédie : a re-examination, by MARTA REZLER. Offprint from *Studies on Voltaire and the eighteenth century*, XXX, 1964. Genève, Institut et Musée Voltaire. Les Délices; 1 fasc. 22,5 cm.

The history of the barometer, by W. E. KNOWLES MIDDLETON. Baltimore, The Johns Hopkins Press, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Recueil d'exercices en théorie des probabilités, par LEV D. MECHALKINE. Université de Moscou, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Géologie de la Manche occidentale. Fonds rocheux, dépôts quaternaires, sédiments actuels, par GILBERT BOILLOT. Extrait des *Annales de l'Institut océanographique*, t. XLII, fasc. 1, 1964. Paris, Masson; 1 vol. 28 cm.

Histoire générale des Sciences. Tome III. *La Science contemporaine*. Vol. II : *Le XXe siècle*, par GEORGES ALLARD, PIERRE AUGER, EDMOND BAUER, BOUBAKER BEN YAHIA, JOSEPH-HENRY BIGAY, LOUIS DE BROGLIE, JEAN CHESNEAUX, PIERRE COSTABEL, PAUL COUDERC, ROBERT COURRIER, ANDRÉ DANJON, GEORGES DARMOIS, ROBERT DEBRÉ, JEAN-FRANÇOIS DENISSE, ARNAUD DENJOY, GEORGES DESBUQUOIS, JEAN DIEUDONNÉ, JEAN DUFAY, DANIEL DUGUÉ, MAURICE DURAND, CHARLES FEHRENBACH, JEAN FILLIOZAT, MAURICE FRÉCHET, RAYMOND FURON, LUCIEN GODEAUX, ANDRÉ GUINIER, ANDRÉ HERPIN, PIERRE HUARD, AARON IHDE, MAURICE JANET, LOUIS JAUNEAU, RAYMOND KEHL, ANDRÉ LALLEMAND, MICHEL LANGEVIN, FRANÇOIS LE LIONNAIS, JEAN LE MÉZEC, JEAN-FRANÇOIS LEROY, JACQUES LÉVY, PIERRE MARZIN, JEAN-PAUL MATHIEU, EVERETT MENDELSOHN, PAUL MONTEL, PAUL MULLER, ROGER NATAF, JEAN ORCEL, JEAN-CLAUDE PECKER, JEAN PIVETEAU, PIERRE RADVANYI, VASCO RONCHI, JEAN RÖSCH, PIERRE TARDI, RENÉ TATON, JEAN TEILLAC, ANDRÉE TÉTRY, MARIE-ANTOINETTE TONNELAT, ADOLF P. YOUSCHKEVITCH, VASSILI P. ZOUBOV. Paris, Presses universitaires de France, 1964; 1 vol. 23 cm.

La psychologie du savant de génie, par JEAN PELSENEER, in *Janus*, t. LI, vol. 1, 1964. Brill-Leiden; 1 fasc. 24 cm.

Proceedings of the Symposium on fertility of Indian Soils held at Madras on August 3-4, 1962. New Dehli, National Institute of Sciences of India, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des Sciences de la R. S. S. du Tadjikistan. *Les déserts à absinthes du Tadjikistan, leur dynamique et la répartition en âge des édificateurs*, par KIRILL V. STANIOUKOVITCH. Douchambe, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Université de Moscou. *Les mesures magnétiques*, par VIKTOR I. TCHTCHERNIKOV, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Problèmes d'embryologie contemporaine*, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Méthodes de scintillation pour l'enregistrement des particules de haute énergie*, par IOURII K. AKIMOV, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *La nutrition du maïs dans les sols herbeux dans les podzols*, par EDOUARD L. KLIMACHEVSKII, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Isomérisation des composés aromatiques*, par V. A. Koptiong. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Questions d'actualité en cryogéologie*. Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Vulcanologie. *Le volcanisme actuel de la Sibérie du Nord-Est*. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Institut géochimique. *La géochimie des éléments rares dans les roches éruptives montagneuses*. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Filiale de l'Extrême-Orient de la Section sibérienne de l'Académie de l'U. R. S. S. *Problèmes géographiques de l'Extrême-Orient*, t. 6. Khabarovsk, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Filiale de la République des Bachkirs de l'Académie de l'U. R. S. S. Institut de Biologie. *Le labourage de l'orge. Moyen de créer un sol par un puissant labourage dans le thernozium du Sud du pré-Oural*, par S. N. Taitchnov. Oufa, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Kola. *La géologie et la géochimie des gaz naturels et des bitumes dispersés dans quelques formations géologiques de la presqu'île de Kola*. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Études de gravimétrie marine (fascicule de résultats), édité par le Professeur Fedynskii. Université de Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Géorgie. *Le mouvement des corps assimilés dans les pieds de vigne*, par Ch. Ch. Tchanichvilis. Tiflis, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Division sibérienne. *Les machines des mines du point de vue de l'hygiène*, par P. T. Prikhod'ko. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. *Le débit d'eau au printemps dans la steppe de Kouloundinsk : possibilités de prévision et de calcul*, par G. V. Pavlenko. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. Filiale Iakoute. *La pétrographie des faciès granulitiques du massif de l'Anabar*, par B. G. Loutz. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Filiale de l'Oural. *Les ressources minérales de la sidérurgie de la région de Tcheliabinsk : évaluation et perspectives de développement*. Sverdlovsk, 1964; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Id. Filiale du Daghestan. *Contribution à l'histoire de la lutte pour l'affermissement du pouvoir soviétique au Daghestan* (1920-1921), par M. Kitchev. Makhachkala, Institut d'histoire, de linguistique et de littérature, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés des zéros des polynomes de Laguerre.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

On sait que les polynomes de Laguerre $L_n(x)$ sont solutions de l'équation différentielle

$$x\frac{d^2y}{dx^2}+(1-x)\frac{dy}{dx}+ny=0, \tag{1}$$

où n est un entier positif, et il est connu que les zéros de ces polynomes sont réels et positifs.

En faisant dans (1) le changement de fonction înconnue

$$y(x)=x^{-\frac{1}{2}}e^{\frac{x}{2}}z(x), \tag{2}$$

il apparaît que $z(x)$ satisfait à l'équation

$$\frac{d^2z}{dx^2}+\frac{1}{x}\left(n-\frac{x^2-2x-1}{4x}\right)z=0 \tag{3}$$

qui admet l'intégrale particulière

$$z(x)=\sqrt{x}\,e^{-\frac{x}{2}}L_n(x).$$

Supposons $x>0$.

Il est manifeste que le trinome x^2-2x-1 est négatif pour

$$0<x<1+\sqrt{2}$$

et qu'alors

$$n-\frac{x^2-2x-1}{4x}>n.$$

Envisageons les deux équations

$$\frac{d^2z}{dx^2}+\frac{1}{x}\left(n-\frac{x^2-2x-1}{4x}\right)z\equiv\frac{d^2z}{dx^2}+B(x)z=0, \tag{4}$$

$$\frac{d^2z}{dx^2}+\frac{n}{x}z\equiv\frac{d^2z}{dx^2}+A(x)z=0. \tag{5}$$

avec

$$0<x<1+\sqrt{2},\qquad A(x)<B(x);$$

et il résulte des propriétés de l'équation de Sturm-Liouville qu'entre deux zéros consécutifs d'une intégrale de (5) se situe au moins un zéro d'une intégrale de (4), si toutefois l'intégrale envisagée de (5) possède deux zéros consécutifs sur $(0,\ 1+\sqrt{2})$.

Or, (5) admet l'intégrale particulière

$$\frac{J_1(2\sqrt{nx})}{2\sqrt{nx}},$$

$J_1(z)$ étant la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1. Cette solution particulière n'admet que des zéros réels positifs, les deux premiers ayant pour valeurs

$$x_1 = \left(\frac{3,817}{2}\right)^2 \frac{1}{n}, \qquad x_2 = \left(\frac{7,0156}{2}\right)^2 \frac{1}{n}.$$

Le zéro x_2 appartient à l'intervalle $(0, 1+\sqrt{2})$ lorsque $n \geq 6$, comme on le voit facilement.

Ainsi, pour $n \geq 6$ entre x_1 et x_2 se situe au moins un zéro de $L_n(x)$. Il s'ensuit que le plus petit zéro du polynome de Laguerre $L_n(x)$ appartient à l'intervalle

$$\left(\frac{3,817}{2}\right)^2 \frac{1}{n}, \quad \left(\frac{7,0156}{2}\right)^2 \frac{1}{n}.$$

Ce résultat est à rapprocher de ceux donnés par Szegö ([1]).

Notons que la méthode précédente permet également d'encadrer le plus petit zéro des polynomes généralisés de Laguerre $L_n^{(\alpha)}(x)$ $(\alpha > -1)$.

Des considérations analogues montrent que si l'entier n est tel que

$$n > \left(\frac{7,0156}{2}\right)^2 \frac{1}{\alpha + 1 + \sqrt{2(\alpha+1)}},$$

alors le plus petit zéro de $L_n^{(\alpha)}(x)$ appartient au même intervalle que plus haut (x_1, x_2) *qui ne dépend pas* de α.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) *Orthogonal Polynomials*. Amer. Math. Soc. 1939, p. 123.

ALGÈBRE. — *Détermination d'un groupe de Galois.*
Note (*) de M. **Adrien Douady**, transmise par M. Jean Leray.

Sous certaines hypothèses, une limite projective de groupes profinis libres est libre. Soient C un corps algébriquement clos de caractéristique o, Ω une clôture algébrique de C(Z); le groupe de Galois $G_{\Omega/C(Z)}$ est un groupe profini libre sur une base en bijection (non canonique) avec l'ensemble C.

L'élément neutre d'un groupe sera toujours noté e.

1. Groupes profinis. — Un groupe profini [(3), (4)] est un groupe compact totalement discontinu ou, ce qui revient au même, un groupe topologique qui est limite projective de groupes finis discrets. Soient X un ensemble et $\mathcal{L}(X)$ le groupe libre construit sur X; on appelle *groupe profini libre* construit sur X et l'on note L(X) le groupe $\varprojlim (\mathcal{L}(X)/V)$, limite projective prise sur les sous-groupes distingués V de $\mathcal{L}(X)$ d'indice fini et contenant tous les points de X sauf un nombre fini. Soient G un groupe profini, $(g_x)_{x\in X}$ une famille d'éléments de G telle que tout voisinage de e contienne tous les g_x sauf un nombre fini; il existe alors un morphisme unique f de L(X) dans G tel que $f(x) = g_x$ pour tout x. L'image de f est le plus petit sous-groupe fermé de G contenant tous les g_x. On dit que les g_x engendrent G si f est surjectif. Pour cela il faut et il suffit que pour tout sous-groupe distingué ouvert V de G, les images des g_x dans G/V engendrent ce groupe fini. Il résulte de cette remarque que si X est fini, l'ensemble S des familles $(g_x)_{x\in X}$ engendrant G est fermé dans G^X; c'est un compact. On dit que les g_x forment une *base* de G si f est bijectif.

Proposition 1 [J.-P. Serre]. — *Si un groupe profini* G *admet une base de r éléments, toute famille de r éléments engendrant* G *est aussi une base.*

Démonstration. — Il revient au même de dire que si X a r éléments, tout endomorphisme surjectif de L(X) est bijectif. Pour tout entier n, soit Q_n l'ensemble des sous-groupes ouverts de L(X) d'indice n; c'est un ensemble fini, son cardinal étant borné par $(n\,!)^r$. Tout endomorphisme surjectif h de L(X) définit une application h^* de Q_n dans lui-même par $h^*(V) = h^{-1}(V)$; cette application est injective, donc bijective. Il en résulte que le noyau de h, contenu dans tout sous-groupe ouvert de L(X), est réduit à e, ce qui démontre la proposition.

2. Limites projectives de groupes profinis libres. — Soient X un ensemble, $((G_E), (\rho^E_F)_{F\subset E})$ un système projectif de groupes profinis indexé par l'ensemble, ordonné par inclusion, des parties finies E de X. Posons $G_X = \varprojlim G_E$, et notons ρ^X_E le morphisme canonique de G_X dans G_E.

Définition. — *Soit* Y *une partie finie de* X *ou* Y = X. *Une famille* $(g_x)_{x\in Y}$ *d'éléments de* G_Y *sera dite* adaptée *si* $\rho^Y_E(g_x) = e$ *pour toute partie finie* E *de* Y *telle que* $x \notin$ E.

THÉORÈME 1. — *Si pour toute partie finie* E *de* X, G_E *admet une base adaptée, et si les* ρ_F^E *sont surjectifs,* G_X *admet une base adaptée.*

Démonstration. — Pour tout E à r éléments, G_E est un groupe profini libre à r générateurs. D'après la proposition 1, l'espace S_E des bases adaptées de G_E n'est autre que l'espace des familles adaptées engendrant G_E; c'est un compact non vide. Si $(g_x)_{x\in E}$ est une base adaptée de G_E, pour toute partie F de E, les $(\rho_F^E(g_x))_{x\in F}$ engendrent G_F, donc en forment une base adaptée. On définit ainsi une application continue de S_E dans S_F.

Pour qu'une famille adaptée $(g_x)_{x\in X}$ soit une base de G_X, il faut et il suffit que, pour tout E, les $(\rho_E^X(g_x))_{x\in E}$ forment une base de G_E. La nécessité résulte de la proposition 1 et la suffisance des formules :

$$G_X = \varprojlim G_E; \qquad L(X) = \varprojlim L(E).$$

En notant S_X l'espace des bases adaptées de G_X, on a donc $S_X = \varprojlim S_E$. Les S_E étant des compacts non vides, il en est de même de S_X, ce qui démontre le théorème.

PROPOSITION 2. — *Pour toute partie finie* E *de* X, *l'application* $S_X \to S_E$ *est surjective.*

Démonstration. — Il suffit de montrer que pour E fini et $F \subset E$, l'application $S_E \to S_F$ est surjective. Soit $(g_x)_{x\in E}$ une base adaptée de G_E, définissant un isomorphisme $f : L(E) \to G_E$; son image dans S_F définit un isomorphisme $f_F : L(F) \to G_F$. Soit i l'injection canonique de L(F) dans L(E), et posons $j = f \circ i \circ f_F^{-1} : G_F \to G_E$. Les $(g_x)_{x\in E-F}$ et $j(G_F)$ engendrent G_E. Étant donné une base adaptée $(h_x)_{x\in F}$ de G_F, posons $h'_x = j(h_x)$ si $x \in F$ et $h'_x = g_x$ si $x \in E - F$. La famille $(h'_x)_{x\in E}$ engendre G_E, donc en forme une base. Pour voir que cette base est adaptée, il suffit de montrer que $\rho_{E-x}^E(j(h_x)) = e$ pour $x \in F$. Mais le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} L(E) & \xrightarrow{\pi} & L(E-x) \\ \uparrow{\scriptstyle i} & & \uparrow{\scriptstyle i_x} \\ L(F) & \xrightarrow{\pi} & L(F-x) \end{array}$$

où i et i_x sont injectifs montre que

$$\mathrm{Ker}(\pi_{E-x}^E \circ i) = \mathrm{Ker}(\pi_{F-x}^F), \qquad \text{d'où} \qquad \mathrm{Ker}(\rho_{E-x}^E \circ j) = \mathrm{Ker}(\rho_{F-x}^F) \ni g_x.$$

La base (h'_x) a pour image la base donnée (h_x), ce qui démontre la proposition.

3. APPLICATION A LA THÉORIE DE GALOIS. — Si L est une extension galoisienne d'un corps K, le groupe de Galois $G_{L/K} = \varprojlim G_{L'/K}$ (limite projective sur les sous-extensions finies galoisiennes L′ de L) est un groupe profini.

THÉORÈME 2. — *Soit* C *un corps algébriquement clos de caractéristique* o, *posons* $k_0 = C(Z)$, *où* Z *est une indéterminée, et soit* Ω *une clôture algé-*

brique de k_0. *Le groupe de Galois* $G = G_{\Omega/k_0}$ *est isomorphe au groupe profini libre* $L(C)$.

Démonstration. — Si k est un corps intermédiaire entre k_0 et Ω, notons A_k la fermeture intégrale de $A_0 = C[Z]$ dans k. Le spectre maximal V_k de A_k est une variété affine sur C si k est une extension finie de k_0; c'est une « variété proalgébrique » en général. A l'inclusion $A_0 \rightarrow A_k$ correspond p : $V_k \rightarrow V_0 = C$. Soit $R(k) \subset C$ l'ensemble des points de ramification de V_k sur V_0; et pour toute partie finie E de C, soit $\Omega(E)$ la réunion des sous-extensions k de Ω telles que $R(k) \subset E$. Alors $\Omega(E)$ est une extension galoisienne de k_0; notons G_E le groupe de Galois $G_{\Omega(E)/k_0}$. Si $F \subset E$, l'application de restriction $\rho_F^E : G_E \rightarrow G_F$ est surjective, et l'on a $G = \varprojlim G_E$. Le théorème 2 se déduit du théorème 1 et du

LEMME 1. — *Pour toute partie finie* E *de* C, *le groupe profini* G_E *admet une base adaptée.*

4. DÉMONSTRATION DU LEMME 1 DANS LE CAS COMPLEXE. — Soient b un point de $V_0 - E$ et $\tilde{b}$ un point de $V_{\Omega(E)}$ tel que $p(\tilde{b}) = b$. Le choix des points de base b et $\tilde{b}$ permet d'identifier le groupe de Galois G_E au « groupe fondamental algébrique » [(1), (2)] $\pi_1^{\text{alg}}(V_0 - E, b)$.

Si C est le corps **C** des nombres complexes, il résulte du « théorème d'existence » de Riemann que ce groupe n'est autre que le groupe profini limite projective des quotients finis du groupe fondamental topologique $\pi_1(V_0 - E, b)$, $V_0 = \mathbf{C}$ étant muni de la topologie classique. Or on sait que ce groupe est libre et qu'il admet une base $(g_x)_{x \in E}$ telle que g_x ait pour image e dans $\pi_1(V_0 - (E - x), b)$. L'image de cette base dans le groupe fondamental algébrique est une base adaptée du groupe profini G_E, ce qui démontre le lemme 1 dans le cas où $C = \mathbf{C}$.

5. CHANGEMENT DE CORPS. — Soient C et C′ deux corps algébriquement clos de caractéristique o, et $i : C \rightarrow C'$ une injection. On identifie C à un sous-corps de C′. Posons $k_0 = C(Z)$, $k'_0 = C'(Z)$; k_0 est un sous-corps de k'_0, et une clôture algébrique Ω' de k'_0 contient une clôture algébrique Ω de k_0. Soit E une partie finie de C, et notons $\Omega(E)$ [resp. $\Omega'(E)$] la réunion des extensions k de k_0 (resp. k'_0) contenues dans Ω (resp. Ω') telles que $R(k) \subset E$. Remarquons que $\Omega(E) = \Omega \cap \Omega'(E)$. On a donc un morphisme i^* du groupe de Galois $G'_E = G_{\Omega'(E)/k'_0}$ dans G_E.

LEMME 2 (Grothendieck). — $i^* : G'_E \rightarrow G_E$ *est un isomorphisme.*

Le lemme 2 permet de ramener la démonstration du lemme 1 au cas complexe : si C est un corps algébriquement clos de caractéristique o, et E une partie finie de C, soit C′ un sous-corps algébriquement clos de C contenant E et de cardinal au plus continu; soient i : $C' \rightarrow C$ l'injection canonique et j une injection de C′ dans $C'' = \mathbf{C}$. On a des isomorphismes $i^* : G_E \rightarrow G'_E$, $j^* : G''_E \rightarrow G'_E$, $i^{*-1} \circ j^* : G''_E \rightarrow G_E$. On a vu au nº 4

que G''_E admet une base adaptée. L'image d'une telle base dans G_E est une base, qui est adaptée car, pour $F \subset E$, on a le diagramme commutatif :

$$\begin{array}{ccc} G''_E & \longrightarrow & G_E \\ \downarrow & & \downarrow \\ G''_F & \longrightarrow & G_F \end{array}$$

Le lemme 1 et le théorème 2, sont donc conséquences du lemme 2.

6. DÉMONSTRATION DU LEMME 2. — Le lemme 2 est un cas particulier du résultat suivant, énoncé dans [(1), cor. 6 du th. 11, p. 23] : *Soit* X *une variété algébrique connexe sur* C, *alors les groupes fondamentaux algébriques de* X *et de la variété* X′ *provenant de* X *par extension des scalaires de* C à C′ *sont les mêmes.* Ce résultat n'est démontré dans (2) que dans le cas où X est une variété complète. Nous allons nous ramener à ce cas.

Le morphisme i^* est surjectif, car $\Omega(E)$ et k'_0 sont des extensions linéairement disjointes de k_0. Pour voir qu'il est injectif, il suffit de montrer que tout revêtement non ramifié galoisien Y′ de la courbe affine $V'_0 - E$ admet un revêtement non ramifié $\overline{Y}'$ qui provient par extension des scalaires de C à C′ d'un revêtement non ramifié $\overline{Y}$ de $V_0 - E$.

Notons X (resp. X′) la droite projective sur C (resp. C′). Soit Y′ un revêtement non ramifié galoisien de $V'_0 - E$, L′ son corps de fonctions. Y′ se prolonge en un revêtement ramifié de X′, qu'on notera encore Y′. Soit r un multiple commun des indices de ramification de Y′ au-dessus des points de E et du point à l'infini. Soit $\overline{X}$ la normalisation projective de X dans le corps $N = C(Z, (T_x)_{x \in E})$, où $T_x^r - Z + x = 0$; $\overline{X}$ est un revêtement galoisien de X, ramifié aux points de E et au point à l'infini, avec indice de ramification r. Soit $\overline{X}'$ le revêtement de X′ provenant de $\overline{X}$ par extension des scalaires. Son corps de fonctions $N' = C'(N)$ est une extension galoisienne de k'_0. Soit $\overline{Y}'$ la normalisation projective de $\overline{X}'$ dans N′(L′). D'après un lemme d'Abhyankar [(2), lemme 36, p. 19], $\overline{Y}'$ est un revêtement non ramifié de $\overline{X}'$. D'après [(2), cor. 1.8, p. 6 et Remarque, p. 6, ligne 12], ce revêtement provient d'un revêtement non ramifié $\overline{Y}$ de $\overline{X}$, et $\overline{Y}$ est un revêtement de X non ramifié au-dessus de $V_0 - E$, ce qui achève la démonstration du lemme 2.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) A. GROTHENDIECK, *Géométrie algébrique et géométrie formelle* (*Sém. Bourbaki*, mai 1959, n° 182).

(2) A. GROTHENDIECK, *Séminaire de géométrie algébrique*, I. H. E. S., 1961, Exposé X : *Spécialisation du groupe fondamental.*

(3) A. DOUADY, *Cohomologie des groupes compacts totalement discontinus* (*Sém. Bourbaki*, décembre 1959, n° 189).

(4) J.-P. SERRE, *Cohomologie galoisienne*, Collège de France, 1963.

(15, *rue André-Chénier, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ALGÈBRE. — *Étude d'un* J-*anneau noethérien de dimension* 2.
Note (*) de M. **Mahmoud Djabali**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note répond, dans un cas particulier, à une question posée par Lesieur et Croisot ([2]). Un G-anneau admet un anneau de quotients à gauche semi-simples. Un J-anneau admet-il aussi un anneau de quotients à gauche qui soit un sous-anneau de son enveloppe injective.

1. Rappelons quelques définitions. Soit A un anneau.

Définition 1. — Soient M et N deux A-modules tels que $M \subseteq N$. On dit que N est extension essentielle de M ou que M est essentiel dans N si, pour tout sous-module X non nul de M on a $X \cap M \neq o$.

Définition 2. — Un A-module M est dit de dimension finie si l'on ne peut trouver une infinité de sous-modules de M dont la somme soit directe.

Il existe alors un entier n tel que toute somme directe de sous-modules non nuls de M possède au plus n composantes.

Définition 3. — L'entier n s'appelle dimension de M.

Un module de dimension 1 est dit irréductible : deux sous-modules non nuls ont une intersection non nulle.

Un anneau A est dit de dimension finie s'il l'est comme A-module à gauche. Un anneau noethérien à gauche est de dimension finie.

Définition 4. — On appelle J-anneau [Lesieur et Croisot ([2])] un anneau unitaire de dimension finie qui satisfait à la condition suivante :

L'annulateur à gauche $o^{\cdot}.x$ de tout élément $x \neq o$ est non essentiel dans A.

Définition 5. — On appelle G-anneau un J-anneau semi-premier (qui ne possède aucun idéal non nul nilpotent).

Définition 6. — Un idéal à gauche I de A est dit fermé si, pour tout x n'appartenant pas à I, il existe un idéal à gauche J non nul inclus dans Ax tel que $I \cap J = o$.

Propriété 1 [Lesieur et Croisot ([2])]. — Dans un J-anneau, tout annulateur à gauche est fermé.

Théorème I [Lesieur et Croisot ([2])]. — *L'enveloppe injective d'un* J-*anneau est un anneau semi-simple.*

Théorème II [Goldie ([4])]. — *Pour qu'un anneau unitaire admette un anneau de quotients à gauche semi-simple, il faut et il suffit que ce soit un* G-*anneau.*

L'anneau de quotients à gauche est alors l'enveloppe injective de l'anneau.

2. Dans la suite, il est supposé que A est un J-anneau noethérien à gauche.

A est de dimension finie et on se limite au cas où cette dimension est 2.

PROPRIÉTÉ 2. — Tout élément (resp. tout idéal) non nul nilpotent est de carré nul.

Soit B *le radical de* A, B est un idéal bilatère nilpotent. Soit $o^{\cdot}.B$ l'annulateur à gauche de B.

PROPRIÉTÉ 3. — B est l'ensemble des éléments nilpotents.

THÉORÈME III. — *Si* B *n'est pas fermé,* A *possède un anneau de quotients à gauche qui est un sous-anneau de l'enveloppe injective et distinct de celle-ci.*

DÉFINITION 7. — b est dit régulier si $o^{\cdot}.b = o$.

PROPRIÉTÉ 4. — Dans un J-anneau, si b est régulier, la classe d'équivalence de b modulo B est régulière dans le quotient A/B.

PROPRIÉTÉ 5. — Un J-anneau de dimension 2 dont le radical n'est pas fermé satisfait à la condition de régularité [Talintyre ([5])].

Dans le cas où B *est fermé,* la structure de J-anneau n'est plus suffisante pour permettre de conclure. Voici deux exemples dont le premier possède un anneau de quotients et le second n'en possède pas.

Premier exemple : A est l'anneau des matrices de la forme

$$\begin{pmatrix} u[x] & v[x] \\ o & u[o] \end{pmatrix},$$

où $u[x]$ et $v[x]$ sont des polynomes à une indéterminée sur un corps commutatif.

Deuxième exemple : A est l'anneau des matrices de la forme

$$\begin{pmatrix} u[x, y] & v[x, y] \\ o & u[y, o] \end{pmatrix},$$

où $u[x, y]$ et $v[x, y]$ sont des polynomes à deux indéterminées sur un corps commutatif et $u[y, o]$ le résultat de la substitution dans $u[x, y]$ de y à x et de o à y.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) L. LESIEUR et R. CROISOT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 161-183.
([2]) L. LESIEUR et R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 42, fasc. 4, 1963, p. 367-407.
([3]) A. W. GOLDIE, *Proc. London Math. Soc.*, 8, 1958, p. 589-608.
([4]) A. W. GOLDIE, *Proc. London Math. Soc.*, 10, 1960, p. 201-220.
([5]) T. D. TALINTYRE, *J. London Math. Soc.*, 38, part 4, n° 152, 1963.

(70, *boulevard de Charonne, Paris,* 20e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur le dual d'un groupe résoluble exponentiel.* Note (*) de M. **Pierre Bernat**, présentée par M. Gaston Julia.

Soient $\mathfrak{g}$ l'algèbre de Lie d'un groupe résoluble exponentiel simplement connexe G ([1]), f une forme linéaire sur $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{h}$ une sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ telle que $f|[\mathfrak{h}, \mathfrak{h}] = 0$. Au couple $(f, \mathfrak{h})$ est associée de manière naturelle une représentation unitaire de G. On donne des conditions pour que cette représentation soit irréductible.

Dans ce qui suit, G, $\mathfrak{g}$ et f sont fixés. Le *genre* (A, B ou C) du groupe G est défini comme dans ([1]). Pour toute algèbre de Lie réelle de dimension finie $\mathfrak{g}'$, on notera $\mathfrak{c}(\mathfrak{g}')$ le centre de $\mathfrak{g}'$, $\mathfrak{s}(\mathfrak{g}')$ l'idéal somme des idéaux minimaux (non nuls) de $\mathfrak{g}'$, $D(\mathfrak{g}')$ [resp. $D_0(\mathfrak{g}')$] l'ensemble des idéaux de $\mathfrak{g}'$ minimaux parmi les idéaux non nuls $\mathfrak{p}'$ tels que $\mathfrak{p}' \cap \mathfrak{c}(\mathfrak{g}') = \{0\}$ [resp. $\mathfrak{p}' \supset \mathfrak{c}(\mathfrak{g}')$ et $\mathfrak{p}' \neq \mathfrak{c}(\mathfrak{g}')$]. Soit f' une forme linéaire sur $\mathfrak{g}'$. Nous noterons $S(f')$ l'ensemble des sous-algèbres $\mathfrak{h}'$ de $\mathfrak{g}'$ telles que $f'|[\mathfrak{h}', \mathfrak{h}'] = 0$. Nous noterons $E(f')$ l'ensemble des $\mathfrak{h}' \in S(f')$ ayant la propriété suivante :

Pour tout couple $(\mathfrak{k}', \mathfrak{p}')$ formé d'une sous-algèbre $\mathfrak{k}'$ de $\mathfrak{g}'$ et d'un idéal $\mathfrak{p}'$ de $\mathfrak{k}'$, si $\mathfrak{k}' \supset \mathfrak{h}'$ et si $f'|\mathfrak{p}' = 0$, alors $\mathfrak{h}'$ contient l'image réciproque de $\mathfrak{s}(\mathfrak{k}'/\mathfrak{p}')$ par l'application canonique $\mathfrak{k}' \to \mathfrak{k}'/\mathfrak{p}'$.

Soit en outre $\mathfrak{a}'$ un idéal commutatif de $\mathfrak{g}'$. On notera $\mathfrak{z}(\mathfrak{a}')$ [resp. $\mathfrak{g}'(f', \mathfrak{a}')$] le centralisateur de $\mathfrak{a}'$ (resp. le transporteur de $\mathfrak{a}' \cap \ker f'$ dans lui-même). On posera, pour $\mathfrak{h}' \in S(f')$

$$T(f', \mathfrak{a}')\,\mathfrak{h}' = \mathfrak{h}' \cap \mathfrak{g}'(f', \mathfrak{a}') + \mathfrak{a}'.$$

Si E est une famille de sous-algèbres de $\mathfrak{g}'$, l'ensemble des éléments de E de dimension maximale sera noté $\mathcal{M}(E)$.

L'application exponentielle de $\mathfrak{g}'$ dans le groupe de Lie simplement connexe correspondant sera notée $\exp_{\mathfrak{g}'}$, ou, si aucune confusion n'est à craindre, exp; si $\exp_{\mathfrak{g}'}$ est surjectif, nous dirons que $\mathfrak{g}'$ est *exponentielle.* Si $\mathfrak{g}'$ est exponentielle résoluble, tout $\mathfrak{h}' \in S(f')$ définit un caractère $\chi(f', \mathfrak{h}')$ du sous-groupe $\exp \mathfrak{h}'$ ([1]), lequel induit une représentation unitaire de $\exp \mathfrak{g}'$, représentation qu'on notera $\rho(f', \mathfrak{h}')$. L'ensemble des $\mathfrak{h}' \in S(f')$ tels que $\rho(f', \mathfrak{h}')$ soit irréductible sera noté $I(f)$.

Enfin, nous dirons que $\mathfrak{g}'$ (resp. $\exp \mathfrak{g}'$) est *quasi nilpotente* (resp. *quasi nilpotent*) si $\mathfrak{g}'$ est exponentielle résoluble et si, pour tout $x \in \mathfrak{g}'$, les valeurs propres réelles de $\operatorname{ad} x$ sont toutes nulles.

Cela étant, on établit d'abord les lemmes suivants qui précisent certains résultats de ([1]).

Lemme 1. — *Soit* $\mathfrak{a} \in D(\mathfrak{g})$ *tel que* $f|\mathfrak{a} \neq 0$. *Si une algèbre* $\mathfrak{h} \in S(f)$ *n'est pas contenue dans* $\mathfrak{z}(\mathfrak{a})$, *alors* $\mathfrak{h} \cap \mathfrak{a} = \{0\}$.

Lemme 2. — *Toute algèbre appartenant à* $I(f)$ *contient* $\mathfrak{s}(\mathfrak{g})$.

Lemme 3. — *Supposons que* G *soit de genre* C *et que* $f|\mathfrak{c}(\mathfrak{g})$ *soit* $\neq 0$. *Soient* $\mathfrak{h}\in S(f)$ *et* $\mathfrak{a}\in D_0(\mathfrak{g})$. *Alors* $T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h}\in S(f)$ *et l'une au moins des deux éventualités suivantes est toujours réalisée :*

(A) $\dim \mathfrak{h} = \dim T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h}$ *et* $\rho(f, \mathfrak{h}) \simeq \rho(f, T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h})$ [2].

(B) $\mathfrak{h}\notin E(f)$ *et il existe une algèbre* $\mathfrak{h}'\in S(f)$ *contenue dans* $\mathfrak{g}(f, \mathfrak{a})$ *telle que* $\dim \mathfrak{h} \leqq \dim \mathfrak{h}'$.

Ces trois lemmes impliquent alors le résultats suivant :

Lemme 4. — *L'une au moins des deux éventualités suivantes est toujours réalisée :*

(A') *Il existe un idéal* $\mathfrak{p}\neq 0$ *de* $\mathfrak{g}$ *tel que*

$$f|\mathfrak{p} = 0 \text{ et tout } \mathfrak{h}\in I(f) \text{ contient } \mathfrak{p}.$$

(B') *Il existe une sous-algèbre* $\mathfrak{g}(f)$ *de* $\mathfrak{g}$, *distincte de* $\mathfrak{g}$, *ayant les propriétés suivantes :*

(B'_1) *si* $\mathfrak{h}\in I(f)$, *alors il existe* $\mathfrak{h}'\in I(f)$ *tel que*

$$\dim \mathfrak{h} = \dim \mathfrak{h}' \quad \text{et} \quad \mathfrak{h}'\subset \mathfrak{g}(f).$$

(B'_2) *si* $\mathfrak{h}\in S(f)$, *alors il existe* $\mathfrak{h}'\in S(f)$ *tel que*

$$\dim \mathfrak{h} \leqq \dim \mathfrak{h}' \quad \text{et} \quad \mathfrak{h}'\subset \mathfrak{g}(f).$$

Démonstration. — Compte tenu du lemme 2, l'éventualité (A') est réalisée si f s'annule sur un idéal contenu dans $\mathfrak{s}(\mathfrak{g})$. On peut donc [1] se limiter aux deux cas suivants :

a. Le groupe G *est de genre* B *et il existe un idéal* $\mathfrak{a}\in D(\mathfrak{g})$ *tel que* $f|\mathfrak{a}\neq 0$. Soit $\mathfrak{h}\in S(f)$. Posons $\mathfrak{h}' = \mathfrak{h}\cap \mathfrak{z}(\mathfrak{a}) + \mathfrak{a}$. Il est clair que $\mathfrak{h}'\in S(f)$ et que $\mathfrak{h}'\subset \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$; on sait par ailleurs [4] que $\mathfrak{z}(\mathfrak{a})$ est un hyperplan de $\mathfrak{g}$. Si $\mathfrak{h}\not\subset \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$, alors (lemme 1) $\dim \mathfrak{h}' \geqq \dim \mathfrak{h}$. Si $\mathfrak{h}\in I(f)$, alors $\mathfrak{h}\supset \mathfrak{a}$ (lemme 2) et donc (lemme 1) $\mathfrak{h}\subset \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$ et par suite $\mathfrak{h} = \mathfrak{h}'$: l'éventualité (B') est vérifiée par l'algèbre $\mathfrak{g}(f) = \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$.

b. Le groupe G *est de genre* C *et* $f|\mathfrak{c}(\mathfrak{g})\neq 0$. Alors $D_0(\mathfrak{g})\neq \emptyset$ [1] et il résulte du lemme 3 que, pour tout $\mathfrak{a}\in D_0(\mathfrak{g})$, l'algèbre $\mathfrak{g}(f, \mathfrak{a})$, qui contient $T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h}$ pour tout $\mathfrak{h}\in S(f)$ et qui est distincte de $\mathfrak{g}$ [1], vérifie (B'_1) et (B'_2).

Théorème 1.

(i) $I(f)\subset \mathfrak{M}(E(f))\subset \mathfrak{M}(S(f))$.

(ii) *Les algèbres appartenant à* $I(f)$ *sont de même dimension* $d(f)$. *Pour toute forme linéaire* f' *sur* $\mathfrak{g}$ *transformée de* f *par un élément de* G [1], *les algèbres appartenant à* $I(f')$ *sont de même dimension* $d(f')$ *et* $d(f) = d(f')$.

(iii) *Si* $\mathfrak{M}(S(f))\subset E(f)$, *alors* $I(f) = \mathfrak{M}(S(f))$.

Indications sur la démonstration. — Par récurrence sur la dimension de G, on établit d'abord, à l'aide du lemme 4, l'inclusion

$$(1) \qquad I(f)\subset \mathfrak{M}(S(f))$$

Il en résulte que les algèbres $\mathfrak{h} \in I(f)$ contiennent tout idéal $\mathfrak{p}$ de $\mathfrak{g}$ tel que $f|\mathfrak{p} = 0$. On a évidemment des conclusions analogues pour les formes linéaires sur les sous-algèbres (resp. les algèbres quotients) de $\mathfrak{g}$. Soient alors $\mathfrak{h} \in I(f)$, $\mathfrak{k}$ une sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ contenant $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{p}$ un idéal de $\mathfrak{k}$ sur lequel s'annule f, σ l'homomorphisme canonique $\mathfrak{k} \to \mathfrak{k}/\mathfrak{p}$; $f|\mathfrak{k}$ s'identifie canoniquement à une forme linéaire $\bar{f}$ sur $\mathfrak{k}/\mathfrak{p}$. Dans ces conditions $\mathfrak{h} \in I(f|\mathfrak{k}) \subset \mathcal{M}(S(f|\mathfrak{k}))$ et par suite $\mathfrak{h} \supset \mathfrak{p}$. On en déduit que $\sigma\mathfrak{h} \in \mathcal{M}(S(\bar{f})) \cap I(\bar{f})$. Donc (lemme 2) $\sigma\mathfrak{h} \supset \mathfrak{s}(\mathfrak{k}/\mathfrak{p})$. Comme $\mathfrak{h} \supset \mathfrak{p}$, il s'ensuit que $\mathfrak{h}$ contient l'image réciproque de $\mathfrak{s}(\mathfrak{k}/\mathfrak{p})$ par σ. Partant $\mathfrak{h} \in E(f)$ et par conséquent

$$I(f) \subset E(f). \quad (2)$$

On a par ailleurs [1] :

$$I(f) \neq \emptyset, \quad (3)$$

et il est clair que

$$E(f) \subset S(f). \quad (4)$$

L'assertion (i) résulte alors de [(1), (2), (3) et (4)]. Les deux premières assertions de (ii) sont des conséquences immédiates de (1); par ailleurs on vérifie sans peine que si un élément $g \in G$ transforme f en f', alors l'automorphisme de $\mathfrak{g}$ défini par g^{-1} transforme les éléments de $I(f)$ en les éléments de $I(f')$, ce qui implique la dernière assertion de (ii).

La vérification de (iii) s'effectue comme suit. Pour toute forme linéaire f' sur une algèbre de Lie exponentielle résoluble $\mathfrak{g}'$, notons $A(f')$ [resp. $B(f')$] l'assertion : $\mathcal{M}(S(f')) \subset E(f')$ [resp. $\mathcal{M}(S(f')) = \mathcal{M}(E(f'))$]; $C(f')$ l'assertion : $A(f') \Rightarrow (\mathcal{M}(S(f')) = I(f'))$. Soient $\mathfrak{a}'$ un idéal de $\mathfrak{g}'$ tel que $f|\mathfrak{a}' = 0$, $\bar{f}'$ la forme linéaire sur $\mathfrak{g}'/\mathfrak{a}'$ à laquelle f' s'identifie canoniquement, $\mathfrak{k}'$ une sous-algèbre de $\mathfrak{g}'$ telle que $S(f|\mathfrak{k}') \cap \mathcal{M}(S(f')) \neq \emptyset$. Compte tenu de (i) (ou plus exactement des inclusions analogues, valables pour toute forme linéaire sur une algèbre de Lie exponentielle résoluble) on montre d'abord que

$$A(f') \Leftrightarrow B(f'), \quad (R_1)$$

$$B(f') \Rightarrow B(\bar{f}'), \quad (R_2)$$

$$B(f') \Rightarrow B(f'|\mathfrak{k}'). \quad (R_3)$$

L'assertion $C(f)$ se vérifie alors par récurrence sur la dimension de $\mathfrak{g}$. Elle est vraie si $\dim \mathfrak{g} = 1$, car alors $I(f) = \mathcal{M}(S(f)) = E(f) = \{\mathfrak{g}\}$. Supposons-la établie pour les algèbres de dimension $< \dim \mathfrak{g}$, et supposons $A(f)$ vérifiée; il en est donc de même pour $B(f)$, d'après (R_1). Pour vérifier $C(f)$, on se ramène d'abord, faisant usage de (R_2), aux deux cas envisagés dans la démonstration du lemme 4.

a. Le groupe G *est de genre* B *et il existe un idéal* $\mathfrak{a} \in D(\mathfrak{g})$ *tel que* $f|\mathfrak{a} \neq 0$. Comme $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{s}(\mathfrak{g})$, $A(f)$ implique alors que les éléments de $\mathcal{M}(S(f))$

contiennent $\mathfrak{a}$, donc (lemme 1) $\mathfrak{M}(S(f)) \subset S(f|\mathfrak{z}(\mathfrak{a}))$, et par suite $\mathfrak{M}(S(f)) = \mathfrak{M}(S(f|\mathfrak{z}(\mathfrak{a})))$, ce qui implique $B(f|\mathfrak{z}(\mathfrak{a}))$ d'après (R_3) et donc, par l'hypothèse de récurrence : $\mathfrak{M}(S(f)) = I(f|\mathfrak{z}(\mathfrak{a}))$. Mais il résulte de (1) que $I(f) = I(f|\mathfrak{z}(\mathfrak{a}))$.

b. Le groupe G *est de genre* C *et* $f|\mathfrak{c}(\mathfrak{g}) \neq 0$. Soit $\mathfrak{a} \in D_0(\mathfrak{g})$. Le lemme 3 et (R_3) impliquent alors $B(f|\mathfrak{g}(f, \mathfrak{a}))$ et l'on a $C(f|\mathfrak{g}(f, \mathfrak{a}))$ par l'hypothèse de récurrence. Si $\mathfrak{h} \in \mathfrak{M}(S(f)) \subset E(f)$, alors (lemme 3) $T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h} \in \mathfrak{M}(S(f))$ et $T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h} \subset \mathfrak{g}(f, \mathfrak{a})$, donc

$$T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h} \in \mathfrak{M}(S(f|\mathfrak{g}(f, a))) = I(f|\mathfrak{g}(f, a)).$$

Il s'ensuit (1) que $T(f, \mathfrak{a})\,\mathfrak{h} \in I(f)$ et donc (lemme 3) $\mathfrak{h} \in I(f)$. Par conséquent $\mathfrak{M}(S(f)) = I(f)$.

THÉORÈME 2. — *Si* G *est quasi nilpotent, alors* $I(f) = \mathfrak{M}(S(f))$.

Indications sur la démonstration. — D'après le théorème 1, il suffit de vérifier que tout élément $\mathfrak{h} \in \mathfrak{M}(S(f))$ appartient à $E(f)$; il s'agit donc de montrer que si $\mathfrak{k}$ est une sous-algèbre de $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{p}$ un idéal de $\mathfrak{k}$ tels que $\mathfrak{k} \supset \mathfrak{h}$ et $f|\mathfrak{p} = 0$, alors $\mathfrak{h}$ contient l'image réciproque de $\mathfrak{s}(\mathfrak{k}/\mathfrak{p})$ par l'homomorphisme canonique $\mathfrak{k} \to \mathfrak{k}/\mathfrak{p}$. On vérifie sans peine que toute sous-algèbre (resp. toute algèbre quotient) d'une algèbre de Lie quasi nilpotente est quasi nilpotente, ce qui permet de se ramener au cas où $\mathfrak{k} = \mathfrak{g}$, $\mathfrak{p} = \{0\}$. On est finalement ramené à montrer que $\mathfrak{h}$ contient tout idéal appartenant à $D(\mathfrak{g})$. Soient $\mathfrak{a} \in D(\mathfrak{g})$, $\mathfrak{h}' = \mathfrak{h} \cap \mathfrak{z}(\mathfrak{a}) + \mathfrak{a}$; alors $\mathfrak{h}' \in S(f)$ et, $\mathfrak{g}$ étant quasi nilpotente, $\dim \mathfrak{a} = 2$. Si $\mathfrak{h} \not\subset \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$, alors (lemme 1) $\dim \mathfrak{h}' > \dim \mathfrak{h}$, ce qui est absurde. Donc $\mathfrak{h} \subset \mathfrak{z}(\mathfrak{a})$, $\mathfrak{h}' = \mathfrak{h} + \mathfrak{a}$ et la maximalité de $\mathfrak{h}$ implique alors $\mathfrak{h}' = \mathfrak{h} \supset \mathfrak{a}$.

Remarques. — Le théorème 2 est valable en particulier si G est nilpotent, on retrouve ainsi un résultat connu (3). Mais l'égalité $\mathfrak{M}(S(f)) = I(f)$ est fausse en général : soient $\mathfrak{g}_2$ l'algèbre de Lie réelle de base (x, y) définie par le crochet $[x, y] = y$, f_2 une forme linéaire sur $\mathfrak{g}_2$ telle que $f_2(y) \neq 0$. Alors $\mathbf{R}x \in \mathfrak{M}(S(f))$, $\mathbf{R}y = \mathfrak{s}(\mathfrak{g}_2)$, donc $\mathbf{R}x \notin E(f)$ et *a fortiori* [théorème 1 (i)] $\mathbf{R}x \notin I(f)$. Par ailleurs on peut montrer que dans le cas général $I(f) \neq \mathfrak{M}(E(f))$.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) P. BERNAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5035.

(2) Nous notons $\simeq$ l'équivalence unitaire des représentations.

(3) A. A. KIRILLOV, *Usp. matem. Nauk*, 17, n° 4, 1962, p. 57-110.

(4) O. TAKENOUCHI, *Math. J. Okayama Univ.*, 6, n° 2, 1957, p. 171-179.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la propriété principale des opérateurs différentiels généralisés.* Note (*) de M. **Miklós Mikolás**, présentée par M. Jean Leray.

La définition classique des opérateurs intégraux d'ordre non entier λ est donnée par l'intégrale de Riemann et Liouville

$$(1)\qquad {}_a\mathrm{I}^\lambda f = \Gamma(\lambda)^{-1}\int_a^x f(t)\,(x-t)^{\lambda-1}\,dt \qquad (\lambda > 0).$$

Si $f(t)$ est sommable dans un intervalle (a, b), ${}_a\mathrm{I}^\lambda f$ existe pour presque tout $x \in (a, b)$ et même est une fonction sommable de x. La propriété la plus importante des opérateurs ${}_a\mathrm{I}^\lambda$ peut s'écrire

$$(2)\qquad {}_a\mathrm{I}^{\lambda_1}({}_a\mathrm{I}^{\lambda_2} f) = {}_a\mathrm{I}^{\lambda_1+\lambda_2} f \qquad (\lambda_1 > 0,\ \lambda_2 > 0),$$

ce qui montre que l'ensemble $\{{}_a\mathrm{I}^\lambda, \lambda > 0\}$ forme un semi-groupe [1].

L'extention de ${}_a\mathrm{I}^\lambda$ pour les valeurs négatives de λ fournit, bien entendu, des opérateurs différentiels d'ordre non entier μ; cela peut être réalisé par des moyens divers, comme la méthode des parties finies, due à Hadamard, celle du prolongement analytique (relativement à l'ordre) de M. Riesz, la théorie des distributions (L. Schwartz). Dans cette Note, nous faisons usage d'une définition élémentaire explicite [2] :

$$(3)\qquad {}_a\mathrm{D}^\mu f = {}_a\mathrm{D}^\mu f\,|\,x = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{x-a}{n}\right)^{-\mu} {}_a\Delta_n^\mu f,$$

où

$$(4)\qquad {}_a\Delta_n^\mu f = {}_a\Delta_n^\mu f\,|\,x = \sum_{p=0}^{n-1}(-1)^p\binom{\mu}{p} f\left(x - p\,\frac{x-a}{n}\right);$$

on ne suppose ici que la fonction $f(t)$ est définie sur l'ensemble (dénombrable)

$$\mathrm{S}_{a,x} = \left\{ t : a < t \leqq x,\ \frac{t-a}{x-a} \text{ rationnel} \right\}.$$

Il est clair qu'il s'agit d'une généralisation commune des dérivées ordinaires et des intégrales itérées. On trouve

$${}_a\mathrm{D}^r f = f^{(r)}(x) \qquad (r = 0, 1, 2, \ldots)$$

(indépendamment du choix de a), pourvu que le second terme existe; ensuite, pour $\mu < 0$, nous aurons ${}_a\mathrm{D}^\mu f = {}_a\mathrm{I}^{-\mu} f$, la dernière intégrale étant prise au sens de Riemann. Cela motive que ${}_a\mathrm{D}^\mu f$ soit appelée l'*intégro-dérivée* d'ordre μ de f.

Quant à l'extension de la propriété principale (2) pour ${}_a\mathrm{D}^\mu$, le caractère explicite de (3) nous permet de donner un critère exact.

THÉORÈME 1. — *Supposons qu'au moins une des intégro-dérivées* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_1}({}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f)$, ${}_a\mathrm{D}^{\mu_1+\mu_2}f$ *existe. Pour que l'autre aussi existe et qu'on ait l'égalité*

$$(5)\qquad {}_a\mathrm{D}^{\mu_1}({}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f) = {}_a\mathrm{D}^{\mu_1+\mu_2}f,$$

il faut et il suffit que

$$(6)\qquad \lim_{n\to\infty}(n^{\mu_1}\cdot{}_a\Delta_n^{\mu_1}\eta_{\mathrm{N}}\,|\,x) = 0,$$

où

$$(7)\qquad \begin{cases} \eta_m(t) = \left(\dfrac{t-a}{m}\right)^{-\mu_2}{}_a\Delta_m^{\mu_2}f\,|\,t - {}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f\,|\,t \qquad (m = 1, 2, \ldots), \\ \mathrm{N} = \mathrm{N}(t, x) = \left[n\dfrac{t-a}{x-a}\right]. \end{cases}$$

Cela découle de la propriété suivante (nouvelle) des opérateurs ${}_a\Delta_n^{\mu}$:

$$(8)\qquad {}_a\Delta_n^{\mu_1}({}_a\Delta_{\mathrm{N}}^{\mu_2}f\,|\,t)\,|\,x = {}_a\Delta_n^{\mu_1+\mu_2}f\,|\,x,$$

valable pour μ_1, μ_2 réels arbitraires, $n = 1, 2, \ldots$.

Appelons une fonction $f(t)$ *dérivable* ${}_a\mathrm{D}^{\mu}$ *uniformément* dans un intervalle $(a, x]$, si la suite des fonctions $n^{\mu}(t-a)^{-\mu}{}_a\Delta_n^{\mu}f\,|\,t$ $(n = 1, 2, \ldots)$ converge uniformément pour $t \in (a, x]$. De même, au lieu de la condition ($\delta > 0$, fixé)

$$\lim_{n\to\infty} n^{\delta}\left\{\left(\frac{t-a}{n}\right)^{-\mu}{}_a\Delta_n^{\mu}f\,|\,t - {}_a\mathrm{D}^{\mu}f\,|\,t\right\} = 0$$

uniformément dans $(a, x]$, nous écrirons : ${}_a\mathrm{D}^{\mu}f\,|\,t$ *existe* pour $t \in (a, x]$ *à un terme* $o(n^{-\delta})$ *près*. Par une considération approfondie de (6), on obtient le

THÉORÈME 2. — 1° *Supposons que :* (A) $\mu_1 < 0$ *et* $f(t)$ *est dérivable* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_2}$ *uniformément dans* $(a, x]$ *ou* (B) $\mu_1 > 0$, *non entier et* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f\,|\,t$ *existe pour* $t \in (a, x]$ *à un terme* $o(n^{-\mu_1})$ *près. Dans l'hypothèse* (A) *ou* (B), *l'existence de* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_1}({}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f)\,|\,x$ *entraîne celle de* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_1+\mu_2}f\,|\,x$ *et réciproquement; ensuite, on aura la formule* (5), *pourvu qu'au moins un de ses deux termes existe.*

2° *Si* $\mu_1 = 1, 2, \ldots$ *et l'on ne suppose l'existence de* ${}_a\mathrm{D}^{\mu_2}f\,|\,t$ *à un terme* $o(n^{-\mu_1})$ *près que dans un voisinage gauche (aussi petit qu'on veut) du point* x, *alors les mêmes conséquences sont valables.*

Les résultats ci-dessus sont bien utilisables à la résolution (resp. la discussion) simplifiée de certaines *équations fonctionnelles*. Par exemple, en appliquant l'opérateur ${}_a\mathrm{D}^{-\mu}$ à l'un et l'autre des termes de l'équation

$$(9)\qquad {}_a\mathrm{D}^{\mu}f = \Phi(t) \qquad (a < t \leq x),$$

avec une fonction $\Phi(t)$ donnée, le théorème 2 entraîne le

THÉORÈME 3. — *Si* $\mu < 0$ *et* $\Phi(t)$ *est dérivable* ${}_a\mathrm{D}^{-\mu}$ *uniformément dans* $(a, x]$, *alors*

$$(10)\qquad f(t) = {}_a\mathrm{D}^{-\mu}\Phi\,|\,t$$

est une solution de (9). *Une proposition similaire est valable pour* $\mu > 0$ *à la condition que* ${}_n\mathrm{D}^{-\mu}\Phi|t$ *existe à un terme* $o(n^{-\mu})$ *près.*

Remarquons que plusieurs équations intégrales d'importance dans la littérature sont du type (9), tout d'abord celle d'Abel.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) *Voir* E. Hille, *Functional analysis and semigroups*, 1948.

(2) N. Stuloff, *Math. Ann.*, 122, 1951, p. 400-410; K.-F. Moppert, *Comm. Math. Helv.*, 27, 1953, p. 140-150.

(*Université de Montpellier, Faculté des Sciences.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la somme des puissances des coefficients multinomiaux et les puissances successives d'une fonction de Bessel.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Formules de récurrence du second ou du troisième ordre donnant la somme des carrés des coefficients 3, 4, 5, 6-nomiaux, et la somme des cubes ou des bicarrés des coefficients binomiaux.
Équations différentielles satisfaites par les puissances de certaines fonctions.

Soit α réel >0; k, n, m, r des entiers positifs; $a(n)$, $b(n)$ des coefficients quelconques et $\theta = x(d/dx)$. Posons

$$y = f(x) = \sum_0^\infty \frac{x^n}{(n\,!)^\alpha}; \qquad g(x) = \sum_0^\infty \frac{a(n)}{(n\,!)^\alpha} x^n; \qquad h(x) = \sum_0^\infty \frac{b(n)}{(n\,!)^\alpha} x^n;$$

$$z = [f(x)]^k = \sum_0^\infty \frac{c_{\alpha,k}(n)}{(n\,!)^\alpha} x^n; \qquad h(x)\,g(x) = \sum_0^\infty \frac{e(n)}{(n\,!)^\alpha} x^n;$$

enfin,

$$\theta^r y = y_r; \qquad \theta^r z = z_r; \qquad k(k-1)\ldots(k-r+1)\, y^{k-r} y_1^r = z_r^\star.$$

Nous avons

(1) $$c_{\alpha,k}(n) = \sum_{n_1+n_2+\ldots+n_k=n} \left(\frac{n\,!}{n_1!\, n_2!\ldots n_k!}\right)^\alpha$$

et

(2) $$e(n) = \sum_{m=0}^n a(m)\, b(n-m) \left(\frac{n\,!}{m\,!\,(n-m)\,!}\right)^\alpha = \sum_{m=0}^n a(m)\, b(n-m) \binom{n}{m}^\alpha.$$

$c_{\alpha,k}(n)$ peut donc être défini comme somme des puissances α des coefficients k-nomiaux et comme cas particulier de (2) :

(3) $$c_{\alpha,k}(n) = \sum_{m=0}^n c_{\alpha,k_1}(m)\, c_{\alpha,k_2}(n-m) \binom{n}{m}^\alpha \qquad \text{si} \quad k = k_1 + k_2,$$

formule qui permet de calculer ces sommes de proche en proche.

Si α est un nombre entier, on a l'équation différentielle

(4) $$y_\alpha = \theta^\alpha y = xy$$

et z est également solution d'une équation différentielle linéaire; partant, il y a une relation de récurrence entre les coefficients $c_{\alpha,k}(n)$; $c_{\alpha,k}(n-1)$; ...; $c_{\alpha,k}(n-\lambda)$, λ désignant un entier dépendant de l'équation différentielle de z.

Si $\alpha = 2$, les choses sont assez simples, car

$$z = y^k; \qquad z_1 = k y^{k-1} y_1; \qquad z_2 = z_2^\star + k y^{k-1} y_2 = z_2^\star + kxz = z_2^\star + \mathfrak{z}_2.$$

Or,

$$\theta z_n^\star = z_{n+1}^\star + k(k-1)\ldots(k-n+1)\,y^{k-n}y_1^{n-1}y_2$$
$$= z_{n+1}^\star + (k-n+1)\,nxz_{n-1}^\star,$$

d'où

(5) $$\begin{cases} z_{n-1} = z_{n-1}^\star + \tilde{z}_{n-1}, \\ z_n = z_n^\star + \tilde{z}_n, \end{cases}$$

(6) $$z_{n+1} = z_{n+1}^\star + \theta\tilde{z}_n + (k-n+1)\,nxz_{n-1}^\star,$$

et nous pouvons remplacer $(k-n+1)nxz_{n-1}^\star$ par sa valeur fournie par (5). Finalement, comme on a $z_{1+k}^\star = 0$, on aboutit à l'équation différentielle cherchée $z_{k+1} = z_{k+1}$, où z_{k+1} est un polynome en x dont les coefficients s'expriment par z, z_1, z_2, ..., et le degré de ce polynome augmente de 1 quand k augmente de 2. En effet,

$$z_{n+2} = \theta^n z_2^\star + k\theta^n xz \qquad \text{et} \qquad \theta^2 xz = xz + 2xz_1 + xz_2 = xz + 2xz_1 + xz_2^\star + kx^2 z.$$

De plus, $y = f(x) = \mathrm{I}_0(2\sqrt{x})$, et l'on aboutit aux équations différentielles suivantes pour la $k^{\text{ième}}$ puissance de la fonction $\mathrm{I}_0(2\sqrt{x})$ de Bessel :

(7) $k=3$, $\quad \theta^4 z = x(10\theta^2 + 10\theta + 3) - 9x^2 z,$

(8) $k=4$, $\quad \theta^5 z = x(20\theta^3 + 30\theta^2 + 18\theta + 4)z - 64x^2(1+\theta)z,$

(9) $k=5$, $\quad \theta^6 z = x(35\theta^4 + 70\theta^3 + 63\theta^2 + 28\theta + 5)z$
$\qquad - x^2[259\theta(\theta+2) + 285]z + 225x^3 z.$

D'où, finalement, les récurrences

(10) $(1+n)^2 c_{2,3}(1+n) = (10n^2 + 10n + 3)\,c_{2,3}(n) - 9n^2 c_{2,3}(n-1);$

(11) $(1+n)^3 c_{2,4}(1+n) = (20n^3 + 30n^2 + 18n + 4)\,c_{2,4}(n) - 64n^3 c_{2,4}(n-1);$

(12) $(1+n)^4 c_{2,5}(1+n) = (35n^4 + 70n^3 + 63n^2 + 28n + 5)\,c_{2,5}(n)$
$\qquad - (259n^4 + 26n^2)\,c_{2,5}(n-1) + 225n^2(n-1)^2 c_{2,5}(n-2);$

(13) $(1+n)^5 c_{2,6}(1+n) = (56n^5 + 140n^4 + 168n^3 + 112n^2 + 40n + 6)\,c_{2,6}(n)$
$\qquad - (784n^5 + 236n^3)\,c_{2,6}(n-1)$
$\qquad + 1152(2n-1)n^2(n-1)^2 c_{2,6}(n-2).$

D'une manière générale, les coefficients $c_{2,2k-1}(n)$ et $c_{2,2k}(n)$ satisfont une récurrence d'ordre k. On trouve aisément pour les $c_{2,3}(n)$ les valeurs 1, 3, 15, 93, 639, 4 653, ...

Si $\alpha > 2$, on a à considérer, en formant le système d'équations différentielles successives, non les produits simples $y^{n-m}y^m$, mais les produits multiples $y^{n_1}y_1^{n_2}y_2^{n_3}$ ... dont l'élimination est pénible et se prête mal à la formalisation.

Cependant, si $k = 2$, on parvient assez aisément aux équations

(14) $\alpha = 2$: $\quad \theta^3(\theta-1)\,z = x(7\theta^3 + 7\theta^2 + 2\theta)z + 8zx^2;$

(15) $\alpha = 3$: $\quad \theta^7(\theta-1)^3 z = x(12\theta^6 + 18\theta^5 + 10\theta^4 + 2\theta^3)z + x^2(64\theta^2 + 128\theta + 60)z,$

d'où les récurrences

$$(16)\quad (1+n)^2 c_{3,2}(1+n) = (7n^2+7n+2)\,c_{3,2}(n) + 8n^2 c_{3,2}(n-1);$$

$$(17)\quad (1+n)^3 c_{4,2}(1+n) = (12n^3+18n^2+10n+2)\,c_{4,2}(n) + 4n(16n^2-1)\,c_{4,2}(n-1),$$

relatives aux sommes des cubes et des bicarrés des coefficients binomiaux.

Les plus remarquables de ces coefficients sont les $c_{2,3}(n)$ qui se rattachent à la théorie de la transformation cubique des fonctions elliptiques comme nous le montrerons prochainement.

(*) Séance du 25 mai 1964.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur l'instabilité des solutions constantes, pour n impair, de l'équation différentielle* $(d^n x/dt^n) + \varphi(x) = 0$. Note (*) de M. **Aimé Huaux**, présentée par M. Henri Villat.

Par des calculs élémentaires et la deuxième méthode de Ljapounov, on établit que toutes les solutions constantes réelles de l'équation différentielle ci-dessus sont instables dès que n est impair. Ces solutions constantes sont les zéros réels de $\varphi(x)$; on les suppose isolés.

Théorème. — *Toute solution constante réelle de l'équation différentielle*

$$\frac{d^n x}{dt^n} + \varphi(x) = 0 \tag{1}$$

est instable si les conditions suffisantes suivantes sont remplies :

1° *l'existence, l'unicité et la continuité par rapport aux conditions initiales de la solution générale de* (1) *sont garanties;*

2° $\varphi(x)$ *est continue,* x *appartenant à un certain intervalle comprenant la solution constante considérée, supposée isolée;*

3° n *est impair et au moins égal à* 3.

Démonstration. — A l'aide d'une translation, on peut toujours transformer une solution constante en la solution triviale. Nous supposons cette réduction opérée, d'où

$$\varphi(0) = 0. \tag{2}$$

Nous admettons donc que les hypothèses du théorème sont vérifiées pour $x \in (\alpha_1, \alpha_2)$, $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$. Nous allons envisager les quatre cas suivants, les seuls à se présenter :

1. $x.\varphi(x) > 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$, $\alpha_1 \leqq \beta_1 < 0 < \beta_2 \leqq \alpha_2$; $x = 0$ est un zéro d'ordre impair, simple ou multiple, de $\varphi(x)$;
2. $x.\varphi(x) < 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$; $x = 0$ est zéro d'ordre impair, simple ou multiple, de $\varphi(x)$;
3. $\varphi(x) > 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$; $x = 0$ est zéro d'ordre pair de $\varphi(x)$;
4. $\varphi(x) < 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$; $x = 0$ est zéro d'ordre pair de $\varphi(x)$.

Dans tous les cas, nous remplaçons l'équation différentielle (1) par le système équivalent suivant de n équations différentielles du premier ordre :

$$\left\{\begin{array}{l} \dot{x} = \dot{x}_1 = x_2, \\ \dot{x}_2 = x_3, \\ \ldots\ldots\ldots \\ \dot{x}_{n-1} = x_n, \\ \dot{x}_n = -\varphi(x)_1. \end{array}\right. \tag{3}$$

En vertu de l'hypothèse 3, nous pouvons poser

$$n = 2l + 1, \qquad (l, \text{ entier positif}). \tag{4}$$

Premier cas : $x.\varphi(x) > 0, \quad x \neq 0, \quad x \in (\beta_1, \beta_2)$.

Soit la fonction indéfinie

$$(5)\qquad v = \sigma_0 x_{n-1} x_n + (-1)^{l-1} \lambda_{2l}^{2l-1} \left[\sum_{i=0}^{l-1} (-1)^i x_{l+i} x_{n-i} + (-1)^l \frac{1}{2} x_{l+1}^2 \right] + \sum_{i=1}^{l-1} \lambda_i^{2i} \sum_{j=0}^{i} (-1)^j x_{n-i-j-1} x_{n-i+j} + \sum_{i=l}^{2l-1} \lambda_i^{2i} \sum_{j=0}^{n-i-2} (-1)^j x_{n-i-j-1} x_{n-i+j},$$

où σ_0, quantité sans dimension; $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1} = \lambda_{2l}$, qui ont comme dimension l'inverse de t, peuvent être choisies de telle sorte que $\dot{v} = dv/dt$ soit de signe défini. Calculons, en effet $\dot{v}$, compte tenu des équations (3). Il vient

$$(6)\qquad \dot{v} = \sigma_0 x_n^2 + (-1)^{l-1} \lambda_{2l}^{2l-1} x_1 . \varphi(x_1) + \sum_{i=1}^{2l-1} \lambda_i^{2i} x_{n-i}^2 - \sigma_0 x_{n-1} \varphi(x_1) + \varphi(x_1) \sum_{i=1}^{l-1} \lambda_i^{2i} (-1)^{i-1} x_{n-2i-1} + x_1 \sum_{i=l}^{2l-1} \lambda_i^{2i} (-1)^{i-1} x_{n+2l-2i}.$$

On peut vérifier qu'en prenant σ_0 et $(-1)^{l-1}\lambda_{2l}$ positifs, $|\lambda_{2l}|$ suffisamment grand devant $\sigma_0, |\lambda_1|, |\lambda_2|, \ldots, |\lambda_{2l-1}|$; $\dot{v}$ donnée par (6) est définie positive. Dès lors, en vertu d'un théorème de Četaev (¹), la solution triviale de (1) est instable.

Deuxième cas : $x.\varphi(x) < 0, \quad x \neq 0, \quad x \in (\beta_1, \beta_2)$.

Dans v donnée par (5), il suffit de prendre $(-1)^{l-1}\lambda_{2l}$ négatif; alors, $\dot{v}$ donnée par (6) est à nouveau définie positive, à condition que $|\lambda_{2l}|$ soit suffisamment grand devant $\sigma_0, |\lambda_1|, |\lambda_2|, \ldots, |\lambda_{2-1}|$. De nouveau, en vertu du théorème de Četaev, la solution triviale de (1) est instable.

Troisième cas : $\varphi(x) > 0, \quad x \neq 0, \quad x \in (\beta_1, \beta_2)$.

Soit la fonction indéfinie

$$(7)\qquad v = \sigma_0 x_{n-1} x_n - \lambda_{2l}^{2l-1} x_n + \sum_{i=1}^{l-1} \lambda_i^{2i} \sum_{j=0}^{i} (-1)^j x_{n-i-j-1} x_{n-i+j} + \sum_{i=l}^{2l-1} \lambda_i^{2i} \sum_{j=0}^{n-i-2} (-1)^j x_{n-i-j-1} x_{n-i+j},$$

où les lettres ont les mêmes significations qu'au premier cas.

Calculons $\dot{\varphi} = d\varphi/dt$ compte tenu des équations (3). Il vient

$$\dot{\varphi} = \sigma_0 x_n^2 + \lambda_{2l}^{2l-1} \varphi(x_1) + \sum_{i=1}^{2l-1} \lambda_i^{2i} x_{n-i}^2 - \sigma_0 x_{n-1} \varphi(x_1) \tag{8}$$
$$+ \varphi(x_1) \sum_{i=1}^{l-1} \lambda_i^{2i} (-1)^{i-1} x_{n-2i-1} + x_1 \sum_{i=l}^{2l-1} (-1)^{i-1} x_{n+2l-2i}.$$

On peut s'assurer qu'en prenant σ_0 et λ_{2l} positifs, λ_{2l} suffisamment grand devant $\sigma_0, |\lambda_1|, |\lambda_2|, \ldots, |\lambda_{2l-1}|$, $\dot{\varphi}$ donnée par (8) est définie positive; par suite du théorème de Četaev, la solution triviale de (1) est instable.

Quatrième cas : $\varphi(x) < 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$.

Il suffit de reprendre les calculs du troisième cas, avec $\lambda_{2l} < 0$. De nouveau, $\dot{\varphi}$ donnée par (8) sera définie positive, à condition que $|\lambda_{2l}|$ soit suffisamment grand devant $\sigma_0, |\lambda_1|, |\lambda_2|, \ldots, |\lambda_{2l-1}|$. En vertu du théorème de Četaev, la solution triviale de (1) est instable.

Remarque 1. — Dans tout ce raisonnement, on peut remplacer $\varphi(x)$ par $\varphi(x, t)$, à condition que la nouvelle fonction $\varphi(x, t)$ vérifie l'hypothèse 1 et qu'on remplace l'hypothèse 2 par la suivante, dans le cas où l'on traite la stabilité de la solution triviale :

2 *a*. $\varphi(x, t) \in C$, $\forall (x, t) \begin{cases} x \in (\alpha_1, \alpha_2), & \alpha_1 < 0, \quad \alpha_2 > 0, \\ t \in (0, \infty); \end{cases}$

2 *b*. Le signe de $\varphi(x, t)$ est indépendant de t et aucune valeur de t n'annule $\varphi(x, t)$.

Remarque 2. — L'hypothèse 3 ne peut être abaissée, c'est-à-dire que n est au moins égal à 3. Pour $n = 1$, on est ramené à une équation élémentaire. Pour $n = 2$, on peut vérifier que la solution triviale de l'équation différentielle

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \varphi(x) = 0 \tag{9}$$

est faiblement stable si $x . \varphi(x) > 0$, $x \neq 0$, $x \in (\beta_1, \beta_2)$, et instable dans les autres cas ([2]).

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) N. G. Četaev. *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1, 1934, p. 529-531.

([2]) A. Huaux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2003.

(*Laboratoire de Mécanique rationnelle de la Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.*)

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Sur l'équation fonctionnelle d'Abel-Schröder et l'itération continue.* Note (*) de M. **Ronald Coifman**, présentée par M. Maurice Fréchet.

A l'aide d'une notion de comportement régulier plus restreinte que celle d'une Note précédente (1) on obtient des conditions nécessaires et suffisantes pour l'existence et l'unicité de certaines familles d'itérées étudiées par P. Lévy et G. Szekeres [(4), (5), (6)].

Définition. — Nous dirons que la fonction dérivable φ est régulière-B en b, $|b| < \infty$, si $\varphi'(x) > 0$ et si

$$\lim \frac{\varphi'(b + \lambda t)}{\varphi'(b + t)} \qquad (t \to +0) \tag{1}$$

existe pour tout $\lambda > 0$.

La fonction sera dite régulière-B en $-\infty$ si $\varphi[\log(x)]$ est régulière-B en o.

Le fait que la limite (1) a lieu uniformément en λ sur $[\lambda_0, \lambda_1]$, $\lambda_0 > 0$ [*voir* (2) et (3)] permet d'affirmer que la régularité-B entraîne la régularité-A, définie dans la Note (1).

Théorème 1. — *Soit $f(x)$ strictement croissante dérivable à dérivée bornée sur $(0, a_0]$ et continue en $+0$ telle que $f'(+0) > 0$ et $0 < f(x) < x$ pour $x \in (0, a_0]$ et soit*

$$f_n(x) = f(f_{n-1}(x)), \qquad f_0(x) = x; \qquad a_n = f_n(a_0) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

La condition nécessaire et suffisante pour que l'équation fonctionnelle

$$f(\varphi(x)) = \varphi(ax - 1), \qquad 0 < a \leq 1 \tag{2}$$

possède une solution régulière-B en b, où $b = 1/(a - 1)$ lorsque $a < 1$ et $b = -\infty$ lorsque $a = 1$, est que

$$\lim \frac{f'_n(x)}{a_n - a_{n+1}} = a(x) \qquad (n \to \infty)$$

existe, que $a(x) > 0$ et que cette limite soit uniforme sur $[\varepsilon, a_0]$, $\varepsilon > 0$.

Cette dernière condition est en particulier satisfaite lorsque

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sup_{a_{n+1} \leq t \leq a_n} |f'(a_n) - f'(t)| < \infty. \tag{3}$$

La démonstration repose sur le fait que $a(x)$ est la dérivée de la fonction inverse de $\varphi(x)$, où φ est la solution régulière-B de l'équation (2).

Théorème 2. — *Soit $f(x)$ une fonction qui satisfait aux conditions du théorème 1. Pour que $f(x)$ possède une famille d'itérées $f_\sigma(x)$ dérivable en σ et x telle que*

$$\frac{\partial f_\sigma(x)}{\partial \sigma} < 0 \qquad \text{et} \qquad f'_\sigma(+0) = (f'(+0))^\sigma,$$

il faut et il suffit que l'équation (2) possède une solution régulière-B en b.

En outre, lorsque $f'_\sigma(+0) = 1$, *nous aurons*

$$\lim_{x \to +0} \frac{f_\sigma(x) - x}{f(x) - x} = \sigma.$$

Remarquons enfin que les conditions suffisantes de l'existence de cette famille d'itérées, à savoir :

1. $f'(+0) = 1$ et $\int_0^{a_0} |df'(x)| < \infty$;
2. $f'(x) = a + O(x^\delta)$, $0 < a < 1$, $0 < \delta$;
3. $f'(x) = 1 - \alpha(\beta + 1)x^\beta + O(x^{\beta-\delta})$, $0 < \beta, \delta$;
4. $0 < f'(+0) < 1$ et $|f'(x) - f'(y)| \leq K|x - y|$, $x, y \in (0, a_0]$,

qui ont été données respectivement par P. Lévy (4), G. Szekeres [(5), (6)] et M. Kuczma (7), sont toutes contenues dans la condition (3).

Notons que les méthodes utilisées par ces auteurs pour obtenir la famille d'itérées telle que la limite

$$(4) \qquad \lim_{x \to +0} \frac{f_\sigma(x) - x}{f(x) - x}$$

existe pour tout σ, diffèrent suivant les conditions envisagées. Or dans tous ces cas on peut obtenir la famille $f_\sigma(x)$ par un même algorithme, donné par P. Lévy (4).

La condition (4) a été donnée par P. Lévy comme condition d'unicité pour $a = 1$, et lorsque $0 < a < 1$ par G. Szekeres sous la forme :

$$\lim \frac{f_\sigma(x)}{x} = a^\sigma \quad (x \to +0).$$

Or cette condition à elle seule permet de définir la famille d'itérées que ces auteurs ont désignée par « famille régulière d'itérées ».

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) R. Coifman, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1976.

(2) J. Karamata, *Mathematica*, Cluj, 1930, p. 38-53.

(3) T. Van Aardenne-Ehrenfest, N. G. De Bruijn et J. Korevaar, *Nieuw Archief voor Wiskunde*, (2), 23, 1949, p. 77-86.

(4) P. Lévy, *Ann. Mat. Pura Appl.*, (4), 5, 1928, p. 282.

(5) G. Szekeres, *Publ. Math. Inst. Hungarian Acad. Sc.*, série A, 5, 1960, p. 277-282.

(6) G. Szekeres, *Acta Math.*, 100, 1958, p. 203-258.

(7) M. Kuczma, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 13, n° 6, décembre 1962.

(*Institut de Mathématiques, Université de Genève, Suisse.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur l'intégrabilité de certaines G-structures.* Note (*) de Mme **Josiane Lehmann-Lejeune**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Étude de certaines G-structures généralisant les structures presque tangentes; la nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité; la notion de tenseur de structure est en général plus fine que celle de tenseur de Nijenhuis.

1. *Définitions et Notations.* — Sur une variété V_n de dimension n, on considère une 1-forme J à valeurs dans le module des champs de vecteurs.

On pose : $J^0 =$ Identité, $\operatorname{Ker} J^t = 0$ pour tout $t \leqq 0$.

On a toujours

$$\operatorname{Im} J^s \supset \operatorname{Im} J^{s+1} = J(\operatorname{Im} J^s) \quad \text{et} \quad \operatorname{Ker} J^h \supset \operatorname{Ker} J^{h-1} \supset J(\operatorname{Ker} J_h).$$

On suppose qu'il existe un entier $r \geqq 1$ tel que J vérifie en tout point x de V_n :

$$J^{r+1} = 0 \quad \text{et} \quad \dim \operatorname{Im} J_x^r = p \geqq 1;$$
$$\operatorname{Im} J^s \supset \operatorname{Ker} J^{r-s} \quad \text{pour tout } 0 \leqq s \leqq r.$$

On a

$$(1) \qquad \operatorname{Im} J_0 \supset \operatorname{Ker} J^r \supset \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^s \supset \operatorname{Ker} J^{r-s} \supset \operatorname{Im} J^{s+1} \supset \ldots \supset \operatorname{Ker} J \supset \operatorname{Im} J^r.$$

La dimension q de $\operatorname{Ker} J_x$ est indépendante du point x de V_n.

$$\dim \operatorname{Ker} J_x^h = hq; \qquad \dim \operatorname{Im} J_x^s = p + (r-s)\,q, \qquad n = p + rq.$$

$\operatorname{Ker} J^{r-s}$ est de codimension p dans $\operatorname{Im} J^s$ et $\operatorname{Im} J^{s+1}$ de codimension $q-p$ dans $\operatorname{Ker} J^{r-s}$.

Une base $e_1, e_2, \ldots$ de l'espace tangent en x à V_n (on pose $e_m = 0$, pour tout $m \geqq n+1$) sera dite « adaptée » à la structure si

$$J e_i = e_{q+i} \quad \text{pour tout } i \geqq 1.$$

Alors, pour tout $s \geqq 0$, les $e_{sq+i}[1 \leqq i \leqq p + (r-s)\,q]$ forment une base de $\operatorname{Im} J_x^s$, les $e_{sq+p+j}[1 \leqq j \leqq (r-s)\,q]$, une base de $\operatorname{Ker} J_x^{r-s}$.

Dans une base adaptée, J s'écrit :

$$q \uparrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & & \\ \hline I & \multicolumn{1}{|l}{0} & \\ & \multicolumn{1}{|l}{0} & 0 \end{pmatrix},$$

où I est la matrice unité $(n-q).(n-q)$.

On vérifie que l'ensemble $E_r(V_n)$ des bases adaptées en tous les points de V_n admet une structure de sous-espace fibré principal de l'espace fibré

principal de tous les repères linéaires de V_n, de groupe structural, l'ensemble G_r des matrices de la forme

$$\begin{pmatrix} A_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ A_2 & A_1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_r & A_{r-1} & \dots & A_1 & 0 \\ A'_{r-1} & A'_r & \dots & A'_2 & A' \end{pmatrix} \quad \text{où} \begin{cases} A_1 = \begin{pmatrix} A'_1 & 0 \\ B_1 & A''_1 \end{pmatrix} & \text{avec} \begin{cases} A'_1 \in \mathrm{Gl}\,(R, p), \\ A''_1 \in \mathrm{Gl}\,(R, q-p), \\ B_1 \in \mathrm{End}\,(R^p, R^{q-p}); \end{cases} \\ \underset{h \geq 2}{A_h} = \begin{pmatrix} A'_h \\ B_h \end{pmatrix} & \text{avec} \begin{cases} A'_h \in \mathrm{End}\,(R^q, R^p), \\ B_h \in \mathrm{End}\,(R^q, R^{q-p}). \end{cases} \end{cases}$$

G_r est un sous-groupe de Lie fermé de $\mathrm{Gl}_i(R, n)$; son algèbre de Lie G_r est l'ensemble des matrices de la forme précédente où l'on ne suppose plus A'_1 et A''_1 régulières.

2. Théorème. — *Les trois propositions suivantes sont équivalentes :*

a. Le tenseur de structure (1) *est nul.*

b. Le tenseur T *de Nijenhuis est nul (soit, pour tous les champs de vecteurs* X *et* Y *:*

$$[JX, JY] - J[X, JY] - J[JX, Y] + J^2[X, Y] = 0)$$

et

$$[\mathrm{Ker}\, J^s, \mathrm{Ker}\, J^s] \subset \mathrm{Ker}\, J^s \qquad (1 \leq s \leq r).$$

c. La G_r*-structure est intégrable.*

Remarques. — 1. On sait (1) que la nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire d'intégrabilité; donc *c* entraîne *a*.

2. La nullité du tenseur de structure est en général une condition plus forte que la nullité du tenseur de Nijenhuis [*cf.* l'exemple cité par E. T. Kobayashi (2), p. 976].

3. Dans le cas des structures presque tangentes (3) ($r = 1$; $p = q$) les deux tenseurs sont « équivalents »; c'est le cas, plus généralement, si et seulement si $p = q$, puisque alors $\mathrm{Ker}\, J^{r-s} = \mathrm{Im}\, J^{s+1}$ pour tout $0 \leq s \leq r$, et que les distributions $\mathrm{Im}\, J^{s+1}$ sont stables pour le crochet dès que le tenseur de Nijenhuis est nul.

3. *On démontre que a entraîne b.* — Soit U un ouvert de V_n au-dessus duquel $E_r(V_n)$ est trivial. Soient $(e_1, e_2, \dots)$ une section différentiable de $E_r(V_n) \mid U$, $(\theta_1, \theta_2, \dots)$ le corepère dual. Considérons sur $E_r(V_n) \mid U$ une G_r-connexion (1), qui est déterminée par une 1-forme $\pi = (\pi^i_j)$ sur U à valeurs dans G_r.

On pose : $\pi^i_j = \omega^i_{j,k}\theta^k$ et l'on a

$$\omega^{sq+i}_{(s+h)q+j,k} = 0 \qquad \omega^{sq+i}_{sq+p+j,k} = 0 \qquad \omega^{(s+h)q+i}_{sq+j,k} = \omega^{hq+i}_{j,k}$$
$$(1 \leq i, j \leq q;\ s \geq 0;\ h \geq 1) \qquad (1 \leq i \leq p;\ 1 \leq j \leq q-p) \qquad (1 \leq i, j \leq q;\ h \geq 0).$$

La torsion de la connexion π s'écrit :

$$\Sigma^{sq+i} = d\theta^{sq+i} + \pi^{sq+i}_{tq+k} \wedge \theta^{tq+k} \qquad (1 \leq i, k \leq q;\ s, t \geq 0).$$

On pose $d\theta^i = a^i_{j,k}\,\theta^j \wedge \theta^k$, avec $a^i_{j,k} + a^i_{k,j} = 0$.

On a $\Sigma = M + S$ et le tenseur de structure est caractérisé par S, soit par les quantités

$$S_1 = a^{sq+i}_{sq+p+j,\, sq+p+k}; \qquad (1 \leq i \leq p;\ 1 \leq j \leq q-p;\ k \geq 1;\ s \geq 0)$$

$$S_2 = a^{sq+i}_{(s+h)q+j,\, (s+l)q+k}; \qquad (s \geq 0;\ h,\ l \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q)$$

$$S_3 = a^{sq+i}_{sq+j,\, sq+p+k} - a^{i}_{j,\, sq+p+k} \qquad (1 \leq i, j \leq p;\ 1 \leq k \leq q-p;\ s \geq 1)$$

$$S_4 = a^{(s+h+1)q+i}_{(s+1)q+j,\, (s+h+1+l)q+k} - a^{hq+i}_{j,\, (s+h+1+l)q+k}; \qquad (h, s \geq 0;\ l \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q)$$

$$S_5 = a^{sq+i}_{sq+j,\, sq+k} - a^{i}_{j,\, sq+k} - a^{i}_{sq+j,\, k}; \qquad (s \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q)$$

$$S_6 = a^{(s+h)q+i}_{sq+j,\, (s+h)q+k} - a^{hq+i}_{j,\, (s+h)q+k} - a^{i}_{sq+j,\, k}; \qquad (s, h \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q)$$

$$S_7 = a^{(h+l)q+i}_{hq+j,\, lq+k} - a^{hq+i}_{hq+j,\, k} - a^{lq+i}_{j,\, lq+k} + a^{i}_{j,\, k} \qquad (h,\ l \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q)$$

$$S_8 = a^{(s+h+l)q+i}_{(s+h)q+j,\, (s+l)q+k} - a^{(s+h)q+i}_{(s+h)q+j,\, sq+k} - a^{(s+l)q+i}_{sq+j,\, (s+l)q+k} + a^{i}_{j,\, sq+k} + a^{i}_{sq+j,\, k}; \qquad (s,\ h,\ l \geq 1;\ 1 \leq i, j, k \leq q).$$

Le tenseur de structure est nul si et seulement si :

$S_2 = 0$: ce qui équivaut à $[\mathrm{Im}\, J^s,\ \mathrm{Im}\, J^s] \subset \mathrm{Im}\, J^s\ (1 \leq s \leq r)$;

$S_1 = 0$: cette condition, avec $S_2 = 0$, signifie $[\mathrm{Ker}\, J^s,\ \mathrm{Ker}\, J^s] \subset \mathrm{Ker}\, J\ (1 \leq s \leq r)$;

$S_3 = 0$; $S_4 = 0$; $S_5 = 0$; $S_6 = 0$; $S_7 = 0$; $S_8 = 0$: ces conditions, avec $S_2 = 0$, entrainent la nullité du tenseur de Nijenhuis.

La condition $S_4 = 0$ est contenue dans la condition $S_2 = 0$ si et seulement si $p = q$.

4. *On démontre que b entraine c.* — D'après le théorème de Frobenius, appliqué plusieurs fois aux distributions intégrables $\mathrm{Im}\, J^s$, $\mathrm{Ker}\, J^s$ [*cf.* 1, (1)], il existe un système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ au voisinage d'un point x_0 de V_n tel que :

$\forall X \in \mathrm{Im}\, J^h\ (1 \leq h \leq r)$, $u_1, \ldots, u_{hq}$ sont solutions de $X.u = 0$ et toute solution de $X.u = 0$ s'écrit $H(u_1, \ldots, u_{hq})$;

$\forall Y \in \mathrm{Ker}\, J^{r-h}\ (0 \leq h \leq r-1)$, $u_1, \ldots, u_{hq+p}$ sont solutions de $Y.u = 0$ et toute solution de $Y.u = 0$ s'écrit $H(u_1, \ldots, u_{hq+p})$;

$\forall s \geq 0$, les vecteurs $\partial/\partial u_{sq+i}\ (i \geq 1)$ forment une base de $\mathrm{Im}\, J^s$ et les vecteurs $\partial/\partial u_{sq+p+i}\ (i \geq 1)$ une base de $\mathrm{Ker}\, J^{r-s}$.

Nous allons démontrer l'intégrabilité par récurrence sur r. Nous supposons que le système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ satisfait à

$$(1) \qquad J \frac{\partial}{\partial u_{q+k}} = \frac{\partial}{\partial u_{2q+k}} \quad \text{pour tout } k \geq 1.$$

Nous allons montrer qu'il existe un système de coordonnées locales $u'_1, \ldots, u'_n$:

$$(2) \quad \begin{cases} u'_1 = u_1, \quad u'_2 = u_2, \quad \ldots, \quad u'_q = u_q, \quad \ldots, \quad u'_{sq+i} = H_{sq+i}(u_1 \ldots u_{sq+p}) \\ \qquad (1 \leq s \leq r;\ 1 \leq i \leq p); \\ u'_{sq+p+j} = H_{sq+p+j}(u_1, \ldots, u_{(s+1)q}) \quad (1 \leq s \leq r-1;\ 1 \leq j \leq q-p); \end{cases}$$

tel que

$$(3) \qquad J \frac{\partial}{\partial u'_k} = \frac{\partial}{\partial u'_{q+k}} \quad \text{pour tout } k \geq 1.$$

L'hypothèse de récurrence est trivialement vérifiée pour $r = 1$.

Il existe p champs de vecteurs

$$(4)\qquad Z_i=\sum_{k=1}^{r-1\,q+p}\alpha_i^k\frac{\partial}{\partial u_k},\qquad \text{tels que}\quad JZ_i=\frac{\partial}{\partial u_{q+i}}\qquad (1\leqq i\leqq p)$$

et $q-p$ champs de vecteurs

$$(5)\qquad Y_j=\sum_{k=1}^{r-1\,q}\gamma_j^{p+k}\frac{\partial}{\partial u_{p+k}}\qquad \text{tels que}\quad JY_j=\frac{\partial}{\partial u_{q+p+j}}\qquad (1\leqq j\leqq q-p).$$

De $T(Y_j,\partial/\partial u_{q+i})=0$ pour tout $i\geqq 1$, $T(Y_j,\ Y_k)=0$, on déduit

$$(A)\ (i\geqq 1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\gamma_j^{p+k}}{\partial u_{2q+i}}=0; \quad \displaystyle\sum_{l=1}^{q-p}\frac{\partial\gamma_j^{q+p+l}}{\partial u_{2q+i}}\gamma_l^{p+k}=\frac{\partial\gamma_j^{p+k}}{\partial u_{q+i}}; \quad \frac{\partial\gamma_j^{2q+l}}{\partial u_{2q+i}}+\sum_{k=1}^{q-p}\frac{\partial\gamma_j^{q+p+k}}{\partial u_{2q+i}}\gamma_k^{q+l}=\frac{\partial\gamma_j^{q+l}}{\partial u_{q+i}};\\ (1\leqq k\leqq q)\qquad (1\leqq k\leqq q-p)\qquad (l\geqq 1)\end{cases}$$

$$(B)\ (1\leqq j,k\leqq q-p)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\gamma_j^{p+l}}{\partial u_{q+p+k}}=\dfrac{\partial\gamma_k^{p+l}}{\partial u_{q+p+j}}; \quad \displaystyle\sum_{l=1}^{q-p}\left(\frac{\partial\gamma_j^{q+p+l}}{\partial u_{q+p+k}}-\frac{\partial\gamma_k^{q+p+l}}{\partial u_{q+p+j}}\right)\gamma_l^{p+n}+\sum_{i\geqq 1}\gamma_j^{p+i}\frac{\partial\gamma_k^{p+n}}{\partial u_{p+i}}-\sum_{i\geqq 1}\gamma_k^{p+i}\frac{\partial\gamma_j^{p+n}}{\partial u_{p+i}}=0;\\ (1\leqq l\leqq q)\qquad (1\leqq n\leqq q-p)\\ \left(\dfrac{\partial\gamma_j^{2q+l}}{\partial u_{q+p+k}}-\dfrac{\partial\gamma_k^{2q+l}}{\partial u_{q+p+j}}\right)+\left(\dfrac{\partial\gamma_j^{q+p+h}}{\partial u_{q+p+k}}-\dfrac{\partial\gamma_k^{q+p+h}}{\partial u_{q+p+j}}\right)\gamma_h^{q+l}+\gamma_j^{p+i}\dfrac{\partial\gamma_k^{q+l}}{\partial u_{p+i}}-\gamma_k^{p+i}\dfrac{\partial\gamma_j^{q+l}}{\partial u_{p+i}}=0\qquad (l\geqq 1).\end{cases}$$

De $T(Z_i,\partial/\partial u_{q+j})=0$ pour tout $j\geqq 1$, $T(Z_i,\ Y_j)=0$, $T(Z_i,\ Z_j)=0$, on déduit

$$(C)\ (j\geqq 1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\alpha_i^k}{\partial u_{2q+j}}=0; \quad \displaystyle\sum_{k=1}^{p}\frac{\partial\alpha_i^{q+k}}{\partial u_{2q+j}}\alpha_k^h=\frac{\partial\alpha_i^h}{\partial u_{q+j}}; \quad \sum_{l=1}^{q-p}\frac{\partial\alpha_i^{q+p+l}}{\partial u_{2q+j}}\gamma_l^{p+n}+\sum_{k=1}^{p}\frac{\partial\alpha_i^{q+k}}{\partial u_{2q+j}}\alpha_k^{p+n}=\frac{\partial\alpha_i^{p+n}}{\partial u_{q+j}};\quad\dots;\\ (1\leqq k\leqq q)\qquad (1\leqq h\leqq p)\qquad (1\leqq n\leqq q-p)\end{cases}$$

$$(D)\ (1\leqq i\leqq p;\ 1\leqq j\leqq q-p)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\alpha_i^k}{\partial u_{q+p+j}}=0; \quad \dfrac{\partial\alpha_i^{p+l}}{\partial u_{q+p+j}}=\dfrac{\partial\gamma_j^{p+l}}{\partial u_{q+i}}; \quad \left(\dfrac{\partial\alpha_i^{q+l}}{\partial u_{q+p+j}}-\dfrac{\partial\gamma_j^{q+l}}{\partial u_{q+i}}\right)\alpha_l^h=\displaystyle\sum_{k\geqq 1}\gamma_j^{p+k}\frac{\partial\alpha_i^h}{\partial u_{p+k}};\quad\dots;\\ (1\leqq k\leqq p)\qquad (1\leqq l\leqq q-p)\qquad (1\leqq h\leqq p)\end{cases}$$

$$(E)\ (1\leqq i,j\leqq p)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\alpha_i^k}{\partial u_{q+j}}=\dfrac{\partial\alpha_j^k}{\partial u_{q+i}}; \quad \left(\dfrac{\partial\alpha_i^{q+k}}{\partial u_{q+j}}-\dfrac{\partial\alpha_j^{q+k}}{\partial u_{q+i}}\right)\alpha_k^h+\alpha_i^l\dfrac{\partial\alpha_j^h}{\partial u_l}-\alpha_j^l\dfrac{\partial\alpha_i^h}{\partial u_l}=0;\quad\dots.\\ (1\leqq k\leqq q)\qquad (1\leqq h\leqq p)\end{cases}$$

De (1), (2), (3), (4) et (5), on déduit les conditions nécessaires :

$$\frac{\partial H_{sq+l}}{\partial u_{sq+i}}=\frac{\partial H_{(s+1)q+l}}{\partial u_{(s+1)q+i}},\qquad \frac{\partial H_{sq+p+l}}{\partial u_{sq+p+j}}=\frac{\partial H_{(s+1)q+p+l}}{\partial u_{(s+1)q+p+j}};\qquad \frac{\partial H_{q+m}}{\partial u_{q+i}}=\alpha_i^m;$$
$$(l,\ s\geqq 1;\ i\leqq i\leqq p)\qquad (l,\ s\geqq 1;\ 1\leqq j\leqq q-p)\qquad (1\leqq i\leqq p;\ 1\leqq m\leqq q)$$

$$\sum_{k=1}^{r-1\,q+p}\alpha_i^k\frac{\partial H_{sq+m}}{\partial u_k}=\frac{\partial H_{(s+1)q+m}}{\partial u_{q+i}},\qquad \gamma_j^{p+k}=\frac{\partial H_{q+p+k}}{\partial u_{q+p+j}};\qquad \sum_{k=1}^{r-1\,q}\gamma_j^{p+k}\frac{\partial H_{sq+m}}{\partial u_{p+k}}=\frac{\partial H_{(s+1)q+m}}{\partial u_{q+p+j}}.$$
$$(s\geqq 1;\ 1\leqq m\leqq q;\ 1\leqq i\leqq p)\qquad (1\leqq k,j\leqq q-p)\qquad (s\geqq 1;\ 1\leqq m\leqq q;\ 1\leqq j\leqq q-p)$$

Les relations (A), (B), (C), (D) et (E) permettent d'obtenir H_{q+m} par quadrature, puis $H_{(s+1)q+m}$, connaissant H_{sq+m} $(1\leqq s\leqq r-1)$.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) D. Bernard, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 10, 1960.

(2) E. T. Kobayashi, *Pacific Journal*, 1962, vol. XII, p. 963.

(3) Eliopoulos, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1563.

(79, *rue Brillat-Savarin, Paris,* 13e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces infinitésimaux; dérivée absolue.* Note (*) de M. **Constantino M. de Barros**, présentée par M. Jean Leray.

On définit la notion de translation infinitésimale graduée. On donne suite au programme de É. Cartan (1) en élaborant la théorie des connexions linéaires et la notion de dérivée absolue dans le cadre général des espaces infinitésimaux. Extension de la dérivation extérieure.

Cette Note fait suite aux deux Notes (2) antérieures dont nous reprenons la terminologie et les notations.

1. Espaces de Cartan gradués. — Soit F une K-algèbre graduée commutative. Une structure de (K, F)-espace de Cartan gradué sur l'ensemble $\mathfrak{X}$ est une structure constituée par la donnée : d'une graduation $(\mathfrak{X}^r | r \in Z)$ sur $\mathfrak{X}$; d'une structure (K, F)-linéaire F-graduée; d'une structure de K-algèbre de Lie graduée sur $\mathfrak{X}$ et d'une application $\rho_D = (X_D | X \in \mathfrak{X})$ de $\mathfrak{X}$ dans l'espace (K, F)-linéaire F-gradué $\mathcal{D}_K(F)$ des K-dérivations graduées de F qui vérifient les conditions suivantes :

I G. Les structures de K-module et de K-algèbre de Lie graduée possèdent le même groupe additif sous-jacent et les graduations sous-jacentes à la structure de F-module gradué et de la structure d'anneau gradué de Lie coïncident avec $(\mathfrak{X}^r | r \in Z)$;

II G. ρ_D de $\mathfrak{X}$, comme F-module gradué, dans $\mathcal{D}_K(F)$, comme F-module gradué est F-linéaire et $\rho_D(\mathfrak{X}^r) \subset \mathcal{D}_K^{p+r}(F)$.

III G. Pour $X \in \mathfrak{X}^r$ et $\omega \in F^q$ on a

$$[X, \omega Y] = (X_D \omega) Y + (-1)^{qr} \omega [X, Y].$$

Soient $(\mathfrak{X}, \rho_D)$ et $(\mathfrak{X}', \rho'_D)$ deux (K, F)-espaces de Cartan gradués. On dit qu'une application ρ de $\mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}'$ est *linéaire généralisée* (*linéaire*) si ρ est K-linéaire et $\rho(\mathfrak{X}^s) \subset \mathfrak{X}'^{r+s}$ (F-linéaire). On dit qu'une application linéaire généralisée est *différentielle* si, de plus, $[X, Y]_D = [X_D, Y_D]$.

Exemple I. — $(\mathrm{Endgr}_K(\mathfrak{X}), \boxtimes)$ est un $(K, Z(A_F(\mathfrak{X}, F)))$-espace de Cartan gradué (2), où $Z(A_F(\mathfrak{X}, F)$ est le sous-anneau gradué de $A_F(\mathfrak{X}, F)$ constitué de formes fermées, $d\omega = 0$.

2. Translations infinitésimales graduées. — Soit $(V, (V^q | q \in Z))$ un espace (K, F)-linéaire F-gradué, $F^p V^q \subset V^{p+q}$. On dit qu'un couple (T, D) est une *translation infinitésimale graduée* (t. i. g.) de V *de degré t* si (T, D) vérifie les conditions suivantes :

(i) $T \in \overset{t}{\mathrm{Endgr}}_K(V)$ et $D \in \mathcal{D}_K^t(F)$;

(ii) $T(\omega L) = (D\omega) L + (-1)^{qt} \omega (TL)$, où $\omega \in F^q$ et $L \in V$.

On notera $\hat{\mathcal{F}}_K(V)$ l'espace (K, F)-linéaire gradué des t. i. g. de V et l'on a

$$\hat{\mathcal{F}}_K(V) = \bigoplus_{t \in Z} \hat{\mathcal{F}}_K^t(V).$$

Alors $\hat{\mathcal{T}}_K(V)$ est un sous-espace (K, F)-linéaire de $\text{Endgr}_K(V) \times \mathcal{D}_K(F)$. On notera $\mathcal{T}_K(V) = \bigoplus_{t \in Z} \mathcal{T}_K^t(V)$ l'espace (K, F)-linéaire gradué constitué par les *déplacements infinitésimaux gradués*, c'est-à-dire par les T pour lesquels il existe une $D \in \mathcal{D}_K(F)$ telle que $(T, D) \in \hat{\mathcal{T}}_K(V)$.

Soient (T, D) et (T′, D′) deux t. i. g. de degrés t et t' respectivement. On écrira

$$[T, T'] = TT' - (-1)^{tt'} T'T;$$
$$[(T, D), (T', D')] = ([T, T'], [D, D']).$$

On a les identités suivantes :

$$[T, \omega T'] = (D\omega)\, T' + (-1)^{qt}\omega [T, T'];$$
$$[T, T'](\omega L) = ([D, D']\omega)\, L + (-1)^{q(t+t')}\omega [T, T'].$$

Théorème 1. — *Soit* $\hat{\rho}_V : \hat{\mathcal{T}}_K(V) \to \mathcal{D}_K(F)$ *telle que* $\hat{\rho}_V(T, D) = D$. *Alors* $(\hat{\mathcal{T}}_K(V), \hat{\rho}_V)$ *est un* (K, F)*-espace de Cartan gradué différentiel. Soit* $\rho : \hat{\mathcal{T}}_K(V) \to \mathcal{T}_K(V)$ *telle que* $\rho(T, D) = T$; *alors* ρ *est* K*-linéaire et un épimorphisme de l'anneau de Lie gradué* $\hat{\mathcal{T}}_K(V)$ *sur l'anneau de Lie gradué* $\mathcal{T}_K(V)$.

Remarque. — Supposons que V comme F-module soit fidèle. Si (T, D) et (T′, D′) sont deux translations infinitésimales de V et $T = T'$, alors $D = D'$. Par conséquent, avec cette hypothèse supplémentaire, ρ est bijective, et dans ce cas on identifiera $\hat{\mathcal{T}}_K(V)$ à $\mathcal{T}_K(V)$.

On notera $\hat{\mathfrak{X}}_V$ l'espace de Cartan gradué $\hat{\mathcal{T}}_K(V)$ et $\mathfrak{X}_V$ l'algèbre de Lie graduée $\mathcal{T}_K(V)$. On a $\mathfrak{X}_F = \mathcal{D}_K(F) = \hat{\mathfrak{X}}_F$.

Soit $\mathfrak{X}$ un (K, F)-espace de Cartan gradué. On dira que (V, ρ) est un *espace généralisé (espace)* $\mathfrak{X}$*-infinitésimal gradué* si V est un espace (K, F)-linéaire gradué et ρ est une application linéaire généralisée (linéaire) de $\mathfrak{X}$ pour $\hat{\mathfrak{X}}_V$.

Soit (V, ρ) un espace généralisé $\mathfrak{X}$-infinitésimal gradué. ρ définit l'application (ρ_I, ρ_C) de $\mathfrak{X}$ pour $\mathfrak{X}_V \times \mathfrak{X}_F$ tel que $\rho(X) = (\rho_I(X), \rho_C(X))$. On dit que (V, ρ) est *sans courbure* (*différentiel*) si ρ_I de $\mathfrak{X}$ pour $\mathfrak{X}_V (\rho : \mathfrak{X} \to \hat{\mathfrak{X}}_V)$ est un morphisme d'algèbre de Lie graduée. Par conséquent, (V, ρ) est différentiel si, et seulement si (V, ρ) est sans courbure et $(\mathfrak{X}, \rho_C)$ est différentiel. Si V est F-fidèle, alors $\mathfrak{X}$ est différentiel. Par abus de langage on dira que ρ_I est une structure d'espace généralisé $\mathfrak{X}$-infinitésimal. $(1_{\hat{\mathcal{T}}_K(V)}, \hat{\rho}_V)$ est une structure d'espace $\hat{\mathcal{T}}_K(V)$-infinitésimal gradué différentiel.

Exemple II. — Soit V un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal; si l'on remplace, dans les définitions des paragraphes 2 et 3 de la seconde Note ([2]), $A_F(\mathfrak{X}, F)$ par $A_F(\mathfrak{X}, V)$, on vérifie que $(A_F(\mathfrak{X}, V), \boxtimes)$ est encore un espace généralisé $\text{Endgr}_K(\mathfrak{X})$-infinitésimal gradué, où $\text{Endgr}_K(\mathfrak{X})$ est l'espace de Cartan de l'exemple I. Le couple (d, d) est une t. i. g. de degré 1.

Soit $(\mathrm{T}, \mathrm{D}) \in \hat{\mathcal{F}}^{1}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V})$. Alors $(\mathrm{T}^2, \mathrm{D}^2) \in \hat{\mathcal{F}}^{2}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V})$. Si $\mathrm{D}^2 = 0$, alors T^2 est F-linéaire, $\mathrm{T}^2 \in \overset{2}{\mathrm{End}}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V})$. Par conséquent, si $\mathfrak{X}$ est différentiel, V un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal et d est sous-jacent à $(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$, alors

$$d^2 \in \overset{2}{\mathrm{End}}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V}) \qquad \text{et} \qquad \Omega \in \mathrm{A}^2_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{End}_{\mathrm{F}}(\mathrm{V})).$$

Quand les graduations sont triviales, la notion de structure d'espace généralisé (espace) $\mathfrak{X}$-infinitésimal gradué coïncide avec la notion de structure d'espace pseudo-$\mathfrak{X}$-infinitésimal ($\mathfrak{X}$-infinitésimal) définie antérieurement dans la première Note ([2]).

3. Dérivée absolue. — Une structure d'espace généralisé (espace) $\mathfrak{X}$-infinitésimale sur $\mathfrak{X}$ est appelée *connexion généralisée (connexion) linéaire* sur $\mathfrak{X}$. La représentation adjointe ad de $\mathfrak{X}$ pour $\mathcal{F}_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X})$ est une connexion généralisée linéaire sans courbure. Dans ce paragraphe, on notera $\vdash$ une connexion généralisée linéaire sur $\mathfrak{X}$ et ∇ la structure d'espace généralisé $\mathfrak{X}$-infinitésimal à qui elle donne naissance sur $\mathrm{A}_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$.

La *semi-dérivée extérieure absolue généralisée* $\mathrm{D}_{\vdash}$ et la *forme de torsion généralisée* $\mathrm{T}_{\vdash} \in \mathrm{A}^2_{\mathrm{K}}(\mathrm{V})$ sous-jacentes à une connexion généralisée linéaire $\vdash$ sont définies par les formules

$$\langle \mathfrak{X}_{(q+1)}, \mathrm{D}_{\vdash}\omega \rangle = \Sigma\, (-1)^{j+1} \langle \mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(q+1)}, \nabla(\mathrm{X}_j)\,\omega \rangle,$$
$$\mathrm{T}_{\vdash}(\mathrm{X}, \mathrm{Y}) = (d1_{\mathfrak{X}})(\mathrm{X}, \mathrm{Y}) = \mathrm{X} \vdash \mathrm{Y} - \mathrm{Y} \vdash \mathrm{X} - [\mathrm{X}, \mathrm{Y}].$$

En particulier, $(\mathrm{T}ad)(\mathrm{X}, \mathrm{Y}) = [\mathrm{X}, \mathrm{Y}]$.

$\mathrm{D}_{\vdash}$ laisse stable $\mathrm{A}_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$ si, et seulement si, $\vdash$ est linéaire. Si $\vdash$ est linéaire, alors $\mathrm{T}_{\vdash} \in \mathrm{A}^2_{\mathrm{F}}(\mathfrak{X})$.

Soit Φ une application K-bilinéaire de $\mathfrak{X} \times \mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}$, $\Phi \in \mathrm{L}^2_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X})$. On notera $\mathfrak{I}_{\Phi}(\mathrm{X})$, ∂_{Φ} les K-endomorphismes appartenant à $\mathrm{End}_{\mathrm{K}}(\Lambda(\mathfrak{X}))$ définies par les identités :

$$\mathfrak{I}_{\Phi}(\mathrm{X}))\,(\mathfrak{X}_{(r)}) = \sum (-1)^{j+1}\,\Phi(\mathrm{X}, \mathrm{X}_j) \wedge \mathfrak{X}^{\hat{j}}_{(r)},$$

$$(\partial_{\Phi}(\mathfrak{X}_{(r)} = \sum_{i<j} (-1)^{i+j+1}\,\Phi(\mathrm{X}_i, \mathrm{X}_j) \wedge \mathfrak{X}^{\hat{i},\hat{j}}_{(r)}.$$

On notera $\mathfrak{I}^{\star}_{\Phi}(\mathrm{X})$, $\partial^{\star}_{\Phi}$ les éléments de $\mathrm{Hom}_{\mathrm{K}}(\mathrm{A}_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V}), \mathrm{V})$ définies par les identités

$$\langle \mathfrak{X}_{(r)}, \mathfrak{I}^{\star}_{\Phi}(\mathrm{X})\,\omega \rangle = \langle \mathfrak{I}_{\Phi}(\mathrm{X})\,(\mathfrak{X}_{(r)}), \omega \rangle, \qquad \langle \mathfrak{X}_{(r)}, \partial^{\star}_{\Phi}\omega \rangle = \langle \partial_{\Phi}(\mathfrak{X}_{(r)}), \omega \rangle.$$

Si $\Phi \in \mathrm{A}^2_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X})$ et $\omega \in \mathrm{A}_{\mathrm{K}}(\mathfrak{X}, \mathrm{V})$, alors

$$\partial^{\star}_{\Phi}(\mathfrak{X}_{(r)})\,\omega = (\pi(\Phi)\,\omega)\,(\mathfrak{X}_{(r)}).$$

On posera $\mathfrak{I}_{\vdash}(\mathrm{X}) = \mathfrak{I}_{\mathrm{T}_{\vdash}}(\mathrm{X})$, $\partial_{\vdash} = \partial_{\mathrm{T}_{\vdash}}$, en particulier

$$\mathfrak{I}\,ad(\mathrm{X}) = \mathfrak{I}_{\mathrm{T}ad}(\mathrm{X}) = \square(\mathrm{X}) \qquad \text{et} \qquad \partial ad(\mathfrak{X}_{(n)}) = \partial_{\mathrm{T}ad}(\mathfrak{X}_{(r)}) = -[\mathfrak{X}_{(r)}].$$

Avec ces notations, on peut écrire la formule (3.1) et la dernière formule du paragraphe 4 de la première Note ([2]) de la façon suivante :

(3.1) $$[\nabla(\mathrm{X}), i(\mathfrak{X}_{(q+1)})]\,\omega = \langle \mathfrak{X}_{(q+1)}, \mathfrak{I}^{\star}_{\vdash}(\mathrm{X})\,\omega \rangle = \langle \mathfrak{I}_{\vdash}(\mathrm{X})\,(\mathfrak{X}_{(q+1)}), \omega \rangle$$

(3.2) $$d = \mathrm{D}ad + \partial^{\star}_{ad}.$$

Théorème 2. — *Soit* $\vdash$ *une connexion généralisée linéaire sur* $\mathfrak{X}$ *et* V *un espace* $\mathfrak{X}$*-infinitésimal; alors*

$$(3.3) \qquad d\omega = D_{\vdash}\omega + d'_{\vdash}\omega = D_{\vdash}\omega + \pi(T_{\vdash})\omega.$$

En particulier :

$$(3.4) \qquad (d\omega)(X, Y, Z) = D_{\vdash}(X, Y, Z) + \sum_{\text{Cyc}} \omega(T_{\vdash}(X, Y), Z).$$

Donc, la connexion généralisée linéaire $\vdash$ est *symétrique*, $T = 0$, si, et seulement si, $D_{\vdash} = d$ sur $A_F(\mathfrak{X}, V)$ quel que soit V. Si $\vdash$ est symétrique, la formule de Bianchi prend la forme classique :

$$(D_{\vdash}\Omega)(X, Y, Z) = \sum_{\text{Cyc}} (\nabla(X)\Omega)(Y, Z) = 0.$$

Soit $H : \mathfrak{X} \to \mathfrak{X}$ un F-projecteur et $\mathfrak{X}_H = H(\mathfrak{X})$. Si pour X, $Y \in \mathfrak{X}_H$ on pose $\{X, Y\} = H[X, Y]$, alors la structure de sous-espace (K, F)-linéaire sur $\mathfrak{X}_H$, la restriction ρ_c à $\mathfrak{X}_H$ et l'accolade ci-dessus définissent sur $\mathfrak{X}_H$ une structure de (K, F)-espace de Cartan. Si pour X, $Y \in \mathfrak{X}_H$ on pose

$$(\vdash_H(X))Y = H((\vdash(X))Y),$$

alors $\vdash_H$ est une connexion (généralisée) linéaire sur $\mathfrak{X}_H$.

On peut exposer des résultats analogues à ceux de ce paragraphe au moyen du formalisme d'É. Cartan, en faisant usage des $\mathfrak{X}$-opérateurs de Cartan sur V.

4. Extension de l'opérateur extérieur *d*. — Soit V un espace généralisé $\mathfrak{X}$-infinitésimal. Si l'on définit encore d au moyen de la formule (3.2) en supposant $\omega \in A_K(\mathfrak{X}, V)$, on vérifie aisément que $A_F(\mathfrak{X}, V)$ est *stable* pour d si, et seulement si V est un espace $\mathfrak{X}$-infinitésimal. Si l'on considère la semi-dérivation extérieure ainsi généralisée, alors la formule (4.1) de la seconde Note (²) prend la forme :

$$(4.1) \qquad [i(X), d]\omega = d_0(i(X)\omega), \qquad X \in X_F(\mathfrak{X});$$

où d_0 est la semi-dérivée extérieure généralisée sous-jacente à l'espace généralisé covariant adjoint de V. A l'aide de la semi-dérivation extérieure généralisée on peut étendre, par exemple pour $A_K(\mathfrak{X}, V)$, le formalisme d'Élie Cartan. On peut étendre à $A_K(\mathfrak{X}, V)$ les structures d'espace généralisé gradué θ et $\boxtimes$.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(¹) La possibilité de développer le calcul différentiel extérieur absolu en accord avec le point de vue exposé ici a été ébauchée par É. Cartan (*Ann. Math.*, 38, 1937, p. 1-13; *Atti Fond. Volta*, 9, 1939, p. 443-461; *œuvres complètes*, III, 2, Gauthier-Villars, p. 1411-1423 et 1493-1511); cette possibilité a été aussi mise en évidence par S. Bochner (*Canadian J. Math.*, 3, 1951, p. 460-470).

(²) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3624 et 3956.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une démonstration simple d'un théorème sur le groupe d'holonomie affine d'un espace de Riemann.* Note (*) de MM. **Katsumi Nomizu** et **Kentaro Yano** [1], présentée par M. André Lichnerowicz.

En utilisant un théorème de G. de Rham [2] sur la décomposition d'un espace de Riemann simplement connexe et complet et un théorème de Kobayashi [3] sur la transformation affine d'un espace de Riemann complet et irréductible, on donnera une démonstration très simple du théorème suivant de Sasaki et Goto [4] :

Théorème. — *Soit* M *un espace de Riemann simplement connexe et complet. Si le groupe d'holonomie affine* $\Phi(x)$ *de* M *laisse fixe un point* p *dans l'espace tangent euclidien en un certain point* x *de* M, *alors* M *est isométrique à un espace euclidien.*

Suivant le théorème de G. de Rham, M est isométrique à un produit direct $M_0\times M_1\times \ldots \times M_k$, où M_0 est un espace euclidien et $M_1, \ldots, M_k$ sont tous des espaces de Riemann simplement connexes complets et irréductibles. Si l'on désigne par x_i la projection de x sur M_i, alors l'espace tangent euclidien $T_x(M)$ est le produit direct d'espaces tangents euclidiens $T_{x_i}(M_i)$, $0\leqq i\leqq k$, et le groupe d'holonomie affine $\Phi(x)$ est, d'une manière naturelle, isomorphe au produit direct de groupes d'holonomie affine $\Phi(x_i)$ de M_i, $0\leqq i\leqq k$. Il suit que la projection p_i de $p\in T_x(M)$ sur $T_{x_i}(M_i)$ est laissée invariante par $\Phi(x_i)$ pour chaque i. Par conséquent, pour démontrer le théorème, il suffit de montrer que M ne contient pas de facteur irréductible M_i, $1\leqq i\leqq k$. On va démontrer le lemme suivant :

Lemme. — *Si* M *est un espace de Riemann simplement connexe, complet et irréductible (de dimension* >1), *alors* $\Phi(x)$ *n'admet pas de point fixe pour n'importe quel point* x *de* M.

Supposons que $\Phi(x)$ laisse invariant un point de $T_x(M)$. Alors on peut obtenir un champ de points p sur M qui est parallèle par rapport au déplacement parallèle affine. Soit X le champ de vecteurs sur M tel que le point p_y, $y\in M$, est l'extrémité du vecteur X_y de l'origine y dans $T_y(M)$ pour chaque $y\in M$. De la définition du déplacement parallèle affine [*voir* [4], lemme 2, p. 195], il résulte que $\nabla_V X+V=0$ pour tout vecteur tangent V en un point quelconque de M. Par conséquent, A_X est égale à la transformation identique E, où A_X est la transformation linéaire définie par $A_X(V)=-\nabla_V X$ en chaque point. Comme dérivation de l'algèbre de champs de tenseurs, on a $A_X=L_X-\nabla_X$, où L_X est la dérivation de Lie [*voir* [5], p. 235]. En appliquant cette dérivation à la métrique g, on obtient $L_X g=A_X g=-2g$. Ceci montre que le champ de vecteurs X est une transformation infinitésimale homothétique (par

conséquent, affine). Comme M est complet, X engendre un groupe à un paramètre de transformations affines globales. M étant irréductible, toutes les transformations sont isométriques d'après un théorème de Kobayashi. Cela signifie que X est un champ de vecteurs de Killing, c'est-à-dire $L_X g = 0$, ce qui est en contradiction avec l'équation précédente $L_X g = -2g$.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) Travail fait avec le N. S. F. G 24026.

(2) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 328-344.

(3) S. KOBAYASHI, *Nagoya Math. J.*, 9, 1955, p. 39-41.

(4) S. SASAKI et M. GOTO, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 80, 1955, p. 148-158.

(5) S. KOBAYASHI et K. NOMIZU, *Foundations of Differential Geometry*, I (Interscience Tracts No. 15), John Wiley and Sons, New York, 1963.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Décomposition d'un tenseur symétrique sur un espace d'Einstein.* Note (*) de Mlle **Christiane Barbance**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un théorème global de décomposition d'un 2-tenseur symétrique inspiré par la considération des spins.

L'approche de Deser pour la quantification du champ gravitationnel nous a conduite à rechercher une décomposition globale d'un 2-tenseur symétrique présentant quelque ressemblance avec la décomposition de Hodge-de Rham pour un tenseur antisymétrique.

1. Soit V une variété riemannienne de tenseur métrique g défini positif. La métrique permet d'identifier tout 1-forme ξ de V à un champ de vecteurs; nous noterons $\mathcal{L}(\xi)$ l'opérateur de dérivation de Lie relatif au champ de vecteurs défini par ξ. Sur les p-tenseurs $\mathbf{T}$, Lichnerowicz (1) a introduit l'opérateur laplacien Δ défini par :

$$(\Delta \mathbf{T})_{\alpha_1\ldots\alpha_p} = -\nabla^\rho \nabla_\rho \mathbf{T}_{\alpha_1\ldots\alpha_p} + \sum_k R_{\alpha_k \rho} \mathbf{T}_{\alpha_1\ldots}{}^{\rho}{}_{\ldots\alpha_p} - \sum_{k\neq l} R_{\alpha_k\rho,\alpha_l\sigma} \mathbf{T}_{\alpha_1\ldots}{}^{\rho}{}_{\ldots}{}^{\sigma}{}_{\ldots\alpha_p},$$

où ∇ est l'opérateur de dérivation covariante et $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure; Δ est la généralisation du laplacien de G. de Rham sur les tenseurs antisymétriques. Il préserve les symétries ou antisymétries éventuelles de T, commute avec la contraction et est autoadjoint; de plus, si U est à dérivée covariante nulle, $\Delta(U \otimes T) = U \otimes \Delta T$. Les tenseurs harmoniques introduits sont les solutions de $\Delta T = 0$.

Nous notons δ l'opérateur défini par

$$\delta : \quad \mathbf{T}_{\alpha_1\ldots\alpha_p} \to -\nabla^\rho \mathbf{T}_{\rho\beta_1\ldots\beta_{p-1}}$$

qui est l'extension de l'opérateur classique de codifférentiation. Un calcul local aisé permet d'établir le lemme suivant (2) :

Lemme. — *Si ξ est une 1-forme, on a*

$$\delta \mathcal{L}(\xi)\, g = \Delta\xi + d\,\delta\xi - Q\xi,$$

où Q *est l'opérateur de Ricci*

$$\xi_\alpha \to 2 R_\alpha{}^\beta \xi_\beta.$$

2. Dans toute la suite, V est un *espace d'Einstein* compact orientable *à courbure scalaire négative ou nulle*

$$R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta} \qquad (\text{avec } \lambda \leq 0).$$

Nous nous intéressons aux 2-*tenseurs symétriques* $\mathbf{T}$ et posons

$$T = g^{\alpha\beta} \mathbf{T}_{\alpha\beta}.$$

Pour ces tenseurs :

$$(\Delta T)_{\alpha\beta} = -\nabla^\rho \nabla_\rho T_{\alpha\beta} + 2\lambda T_{\alpha\beta} - 2R_{\alpha\rho,\beta\sigma} T^{\rho\sigma}.$$

On sait que sous les hypothèses faites, $\Delta\delta = \delta\Delta$. On a d'abord la proposition suivante :

Proposition 1. — *Sur un espace d'Einstein compact, orientable à* $\lambda \leqq 0$, *tout* 2-*tenseur symétrique* $\mathbf{T}$ *admet une décomposition unique de la forme*

$$(1) \qquad \mathbf{T} = \mathbf{t} + \mathcal{L}(\xi)\,\mathbf{g},$$

où ξ *est une* 1-*forme orthogonale aux* 1-*formes harmoniques et* $\mathbf{t}$ *tel que* $\delta\mathbf{t}$ *soit harmonique.*

Posons, en effet,

$$\delta\mathbf{T} = d\varphi + \delta\alpha + H\,\delta\mathbf{T}, \qquad \xi = d\psi + \delta\beta,$$

où φ, ψ sont des scalaires α, β des 2-formes. Du lemme, il résulte

$$(2) \qquad (\Delta - \lambda)\,d\psi = \frac{1}{2}\,d\varphi, \qquad (\Delta - 2\lambda)\,\delta\beta = \delta\alpha \qquad (\lambda \leqq 0).$$

Les équations (2) admettent des solutions uniques en $d\psi$ et $\delta\beta$. On notera que les deux termes du second membre de (1) sont orthogonaux puisque $\langle \delta\mathbf{t}, \xi \rangle = 0$.

3. D'après la théorie des opérateurs elliptiques autoadjoints, pour que l'équation $\Delta\mathbf{T} = \mathbf{U}$ admette une solution, il faut et il suffit que $\mathbf{U}$ soit orthogonal à tous les 2-tenseurs harmoniques symétriques.

On en déduit aisément que le tenseur $\mathbf{t}$ admet une décomposition unique de la forme

$$\mathbf{t} = \Delta\mathbf{u} + \mathbf{h},$$

où $\mathbf{h}$ est un 2-tenseur harmonique. $\Delta\mathbf{h} = 0$ entraîne $\Delta\,\delta\mathbf{h} = 0$; $\delta\mathbf{t}$ étant harmonique, la 1-forme $\Delta\,\delta\mathbf{u} = \delta\mathbf{t} - \delta\mathbf{h}$ est harmonique, donc nulle et $\delta\mathbf{u}$ est harmonique.

On aboutit ainsi à la proposition suivante :

Proposition 2. — *Sur un espace d'Einstein compact, orientable à* $\lambda \leqq 0$, *tout* 2-*tenseur symétrique* $\mathbf{T}$ *admet une décomposition unique de la forme*

$$(3) \qquad \mathbf{T} = \Delta\mathbf{u} + \mathcal{L}(\xi)\,\mathbf{g} + \mathbf{h},$$

où ξ *est orthogonale aux* 1-*formes harmoniques et où* $\mathbf{h}$ *et* $\delta\mathbf{u}$ *sont harmoniques.*

On notera que les trois termes du second membre sont orthogonaux deux à deux.

4. Proposons-nous de mettre $\Delta\mathbf{u}$ sous la forme suivante :

$$(4) \qquad (\Delta\mathbf{u})_{\alpha\beta} = (\Delta\mathbf{v})_{\alpha\beta} + \mathbf{g}_{\alpha\beta}(\Delta - \lambda)\,\chi + \nabla_\alpha \nabla_\beta \chi,$$

de telle façon que $\delta\mathbf{v}$ soit harmonique et ν constant. Pour que $\Delta\nu = 0$, il faut et il suffit que :

$$((n-1)\,\Delta - n\lambda)\,\chi = \Delta u \qquad (\lambda \leqq 0),$$

équation qui détermine χ. De (4) on déduit

$$\Delta\,\delta\mathbf{v} = d(\Delta - \lambda)\,\chi - (\Delta - \lambda)\,d\chi = 0.$$

Il vient ainsi :

THÉORÈME. — *Sur un espace d'Einstein compact, orientable, à* $\lambda \leqq 0$, *tout 2-tenseur symétrique* $\mathbf{T}$ *admet une décomposition unique en somme de quatre termes, deux à deux orthogonaux, de la forme*

$$\mathbf{T} = \Delta\mathbf{v} + [\mathbf{g}(\Delta - \lambda)\,\chi + \nabla\nabla\chi] + \mathcal{L}(\xi)\,\mathbf{g} + \mathbf{h}, \tag{5}$$

où $\mathbf{v}$ *est tel que* $\delta\mathbf{v}$ *est harmonique et* v *constant, où* $\mathbf{h}$ *est harmonique et* ξ *orthogonale aux* 1*-formes harmoniques.*

En notations indicielles, on a

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta} = (\Delta\mathbf{v})_{\alpha\beta} + [\mathbf{g}_{\alpha\beta}(\Delta - \lambda)\,\chi + \nabla_\alpha\nabla_\beta\chi] + (\nabla_\alpha\xi_\beta + \nabla_\beta\xi_\alpha) + \mathbf{h}_{\alpha\beta}. \tag{5'}$$

Nous indiquerons ultérieurement des applications de ce théorème.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en relativité* (*Publ. Math. Inst. Hautes Études Sc.*, nº 10, Paris, 1961).

(2) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'erreur de l'approximation du processus stochastique dans les cas de l'observation aléatoire.* Note (*) de M. **Zoran Ivković**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On définit l'erreur de l'approximation linéaire d'un processus stochastique dans le cas d'observation aléatoire (★). Dans le cas de l'extrapolation on donne les évaluations de cette erreur (★ ★), (★ ★ ★). En astronomie, par exemple, on observe l'éclat des astres [processus $x(t)$] avec empêchements aléatoires provoqués par les nuages [processus $\omega(t)$].

Définition. — Soit $x(t)$, $-\infty < t < \infty$, un processus stochastique à dispersion finie $E\{|x(t)|^2\} < \infty$ et soit H la fermeture linéaire des éléments $x(t)$, $-\infty < t < \infty$ au sens de la norme $\|x(t)\|^2 = E\{|x(t)|^2\}$ [produit scalaire $(x, y) = E\{x\overline{y}\}$]. Soit, ensuite τ une collection d'intervalles fermés de la droite $-\infty < t < \infty$. Des points isolés et les intervalles ayant la forme $(-\infty, a]$, $[b, \infty)$ peuvent aussi appartenir à cette collection. Le sous-espace fermé $H(\tau)$ de l'espace H est engendré par $x(s)$, $s \in \tau$. D'après [(4), p. 116], par exemple, la meilleure approximation linéaire de $x(t)$ [désignons-la par $\hat{x}_t(\tau)$] à l'aide de $x(s)$, $s \in \tau$ est la projection de $x(t)$ sur $H(\tau)$ et l'erreur de l'approximation

$$\delta_t(\tau) = \|x(t) - \hat{x}_t(\tau)\|.$$

Supposons maintenant que la collection τ est aléatoire (5); $\delta_t(\tau)$ devient une variable aléatoire sur l'espace d'événements élémentaires composé de toutes les collections d'intervalles fermés $T = \{\tau\}$, de corps borélien $\mathcal{E}$ et de mesure de Probabilité P. Plus précisément sur l'espace $(T, \mathcal{E}, P)$ on peut introduire un processus stochastique $\omega(t)$, $-\infty < t < \infty$, avec deux états possibles : o, observation; $\bar{o}$, absence d'observation. Lorsque $\omega(s) = o$ si et seulement si $s \in \tau$, on peut considérer τ comme une trajectoire (réalisation) du pr cessus $\omega(t)$. Si l'on fixe t, il est légitime de parler de l'espérance mathématique

$$(\star) \qquad \hat{\delta}_t = E\{\delta_t(\tau)\} = \int_T \delta_t(\tau)\, dP$$

et prendre $\hat{\delta}_t$ pour l'erreur dans le cas de l'observation aléatoire.

Au cas où $x(t)$ est stationnaire d'ordre 2 et $\omega(t)$ est strictement stationnaire, on a évidemment $\hat{\delta}_t = \hat{\delta}_0 = \hat{\delta}$.

Le cas de l'extrapolation linéaire des processus stationnaires $x(t)$. — Dorénavant on ne considérera le processus $\omega(s)$ que sur la demi-droite $-\infty < s \leq t$, t fixé. Kolmogoroff, Krein et Karhunen [*cf.*, par exemple, (2), chap. XII] ont donné l'expression de l'erreur $\sigma_t(t_0)$, dans le cas de la collection τ_{t_0} de forme $(-\infty, t_0]$, $t_0 \leq t$; avec cette écriture, $\sigma_t(t_0) = \hat{\delta}_t(\tau_{t_0})$.

Désignons par T_{t_0} le sous-ensemble de T pour les éléments duquel est valable : $\omega(s) = \bar{o}$, $\forall s \in (t_0, t]$. On peut démontrer que

$$\forall \tau \in T_{t_0} \lim_{t_0 \to -\infty} \delta_t(\tau) = \lim_{t_0 \to -\infty} \sigma_t(t_0);$$

cette valeur limite égale $\|x(t)\|$ si et seulement si $x(t)$ est régulier ([3]).

La liaison entre δ_t et $\sigma_t(t_0)$ est donnée sous la forme d'une minoration,

$$(\star\star) \qquad \delta_t \geqq p_t(\bar{o}) \int_{-\infty}^{t} \sigma_t(x)\, dF_t(x), \qquad \text{où} \quad p_t(\bar{o}) = P\{\tau : \omega(t) = \bar{o}\}$$

et $F_t(x)$ est la fonction de répartition

$$F_t(x) = P\{\tau : \omega(s) = \bar{o},\ \forall s,\ t \geqq s > x \mid \omega(t) = \bar{o}\}.$$

La démonstration de $(\star\star)$ découle des propriétés des espérances mathématiques conditionnelles [([2]), chap. I].

La majoration est donnée à l'aide de la fonction de corrélation $B(s) = E\{x(s)\overline{x(o)}\}$ du processus stationnaire $x(t)$. Elle est valable dans le cas général de l'approximation, mais pour simplifier l'énoncé on la donne dans le cas d'un processus réel $x(t)$

$$(\star\star\star) \qquad \delta_t \leqq p_t(\bar{o}) \int_{T} \rho_t(\tau)\, dP,$$

où

$$\rho_t(\tau) = \inf_{s \in \tau} \sqrt{B(o) - \frac{B^2(t-s)}{B(o)}}.$$

La démonstration devient évidente si l'on remarque que

$$\sqrt{B(o) - \frac{B^2(t-s)}{B(o)}}$$

représente l'erreur de l'approximation de $x(t)$ à l'aide de $x(s)$.

Dans le cas de l'extrapolation, où la fonction $B(s)$ est monotone (cas fréquent dans la pratique), l'évaluation revêt la forme plus simple

$$\delta_t \leqq p_t(\bar{o}) \int_{-\infty}^{t} \sqrt{B(o) - \frac{B^2(t-x)}{B(o)}}\, dF_t(x).$$

Considérons à titre d'exemple le processus markovien $x(t)$ pour lequel $B(s) = C\exp(-\alpha|s|)$, $C, \alpha > o$ [([4]), p. 123]. Dans ce cas,

$$\delta_t = p_t(\bar{o}) \int_{-\infty}^{t} \sqrt{C(1 - e^{-2\alpha(t-x)})}\, dF_t(x).$$

Supposons maintenant que $\omega(s)$ est un processus de Markoff stationnaire homogène et permanent (donc, on peut considérer que $t = o$). Il n'y a aucune difficulté si l'on suppose que $\omega(s)$ se déroule dans le sens $t \geqq s > -\infty$. Pour un tel processus [([1]), p. 319]

$$F_0(x) = e^{p(o)x}, \qquad o < p(\bar{o}) < 1,$$

de sorte que

$$\delta = p(\bar{\sigma}) \int_{-\infty}^{0} \sqrt{C(1 - e^{2\alpha x})}\, p(^0)\, e^{p(\bar{o})x}\, dx = \frac{p^2(\bar{o})}{2\alpha} \sqrt{C}\, B\left(\frac{p(\bar{o})}{2\alpha}, \frac{2}{3}\right),$$

où B (.,.) est la fonction eulérienne.

(*) Séance du 20 mai 1964.
(1) B. V. Gnedenko, *Cours de Calcul des Probabilités*, Moscou, 1961.
(2) L. J. Doob, *Stochastic Processes*, New-York, 1953.
(3) N. A. Kolmogoroff, *Bull. Univ. Moscou*, 2, 1941, p. 1-40.
(4) A. M. Yaglom, *Introduction à la théorie des fonctions aléatoires stationnaires* (*Succès de Sciences mathématiques*, VII, 5, 1952, p. 3-158).
(5) Suivant une idée suggérée par M. Fortet.

(*Institut mathématique, Belgrade*).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Programmation polyétapique en concurrence.* Note (*) de MM. **Sixto Rios** et **Ildefonso Yañez**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous considérons dans cette Note un processus où deux concurrents, connaissant l'état initial d'un système, savent qu'ils vont jouer à N dates successives et que, chaque fois, le système éprouve une transition par conséquence des décisions simultanées des deux joueurs et une intervention du hasard réglée par une chaîne de Markov multiple.

1. Considérons un système pouvant prendre M états possibles E_1, E_2, ..., E_M (M fini).

Deux concurrents J_1, J_2 connaissent au commencement de chaque phase ou période de temps n (intervalle compris entre deux dates consécutives), l'état E_i du système. Une décision $k(1 \leqq k \leqq \mu_i)$ de J_1, une décision $l(1 \leqq l \leqq \nu_i)$ de J_2 et une intervention du hasard, font passer le système à un autre état pendant la dite phase.

Les concurrents savent que si l'état du système à une certaine date est E_i, la matrice

$$[P_i^{kl}] \tag{1}$$

dans laquelle le vecteur

$$P_i^{kl} = (p_{i1}^{kl} p_{i2}^{kl} \ldots p_{iM}^{kl}) \left(p_{ij} \geqq 0, \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{kl} = 1 \right)$$

donne les probabilités p_{ij} de passage de E_i à E_1, E_2, ..., E_M respectivement. A la matrice (1) vient associée une autre matrice des paiements

$$[R_i^{kl}] \tag{2}$$

dans laquelle la composante r_{ij}^{kl} du vecteur $R_i^{kl} = (r_{i1}^{kl} r_{i2}^{kl} \ldots r_{iM}^{kl})$ représente la somme que J_2 doit payer à J_1 si le système passe de E_i à E_j.

Les deux concurrents connaissent l'état initial du système et doivent déterminer leurs suites optimales correspondantes de décisions, en supposant qu'ils jouent pendant N phases et qu'à la fin de chaque phase s'effectue le paiement de J_2 à J_1.

2. Nous donnerons quelques définitions.

Une *stratégie simple*, à une certaine date, est un choix des paires (k_1, l_1), (k_2, l_2), ..., (k_n, l_n) qui déterminent M vecteurs stochastiques :

$$P_1^{k_1 l_1}, \quad P_2^{k_2 l_2}, \quad \ldots, \quad P_M^{k_M l_M}.$$

Le premier $P_1^{k_1 l_1}$ signifie que J_1 choisit k_1 et J_2 choisit l_1 si le système se trouve dans E_1, etc. (ce choix implique celui des vecteurs de paiements associés).

Une stratégie mixte à une certaine date dans laquelle l'état du système est E_i, est un vecteur

$$x^{(i} = (x_1^{(i}, x_2^{(i}, \ldots, x_{n_i}^{(i}) \quad \text{pour } J_1$$

et un vecteur

$$Y^{(i} = (y_1^{(i}, y_2^{(i}, \ldots, y_{\nu_i}^{(i}) \quad \text{pour } J_2$$

qui représentent la loi de probabilité avec laquelle J_1 et J_2 font le choix des lignes et des colonnes dans la matrice de transition (1) et la matrice de paiements (2).

Une *stratégie* est une séquence de décisions correspondant à une séquence de dates consécutives. Une stratégie est dite *optimale* si elle est la meilleure dans le sens minimax.

3. Soit q_i^{kl} l'espérance mathématique du gain de J_1 lorsque J_1 choisit la décision k et J_2 la décision l; l'état du système est E_i et nous considérons une seule transition. Nous avons :

$$q_i^{kl} = \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{kl} r_{ij}^{kl}$$

et la matrice

$$[q_i^{kl}]. \tag{3}$$

Soit $v_i(n)$ l'espérance mathématique du gain de J_1 en n phases de la date $N - n$ à la date N, en supposant que l'état du système à la date $N - n$ est E_i et que les deux joueurs suivent une stratégie optimale minimax.

Les éléments de la matrice

$$\left[q_i^{kl} + \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{kl} v_j(n) \right] \tag{4}$$

sont les espérances mathématiques du gain de J_1 en supposant qu'on est dans l'état E_i à la date $N - (n + 1)$, et l'on considère toutes les décisions possibles dans la transition à la date $N - n$, complétées par la stratégie optimale dans les n phases suivantes. On démontre que *la solution minimax de cette matrice doit être égale à la solution correspondante à la stratégie minimax optimale pour* $n + 1$ *phases à partir de la date* $N - (n + 1)$, *avec l'état* E_i. *C'est-à-dire, nous avons*

$$\begin{aligned} v_i(n+1) &= \max_{x_k} \min_{y_l} \left[\sum_{kl} \left\{ q_i^{kl} + \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{kl} v_j(n) \right\} x_k y_k \right] \\ &= \min_{y_l} \max_{x_k} \left[\sum_{kl} \left\{ q_i^{kl} + \sum_{j=1}^{M} p_{ij}^{kl} v_j(n) \right\} x_k y_k \right] \end{aligned} \tag{5}$$

ou, avec une notation plus commode, désignant par V la valeur du jeu,

$$v_i(n+1) = V\left(q_i^{kl} + \sum_j p_{ij}^{kl} v_j(n) \right). \tag{5 bis}$$

On peut utiliser cette équation pour déterminer la stratégie optimale minimax pour N phases, d'une manière similaire à la méthode suivie par Howard (1) pour la programmation dynamique.

On commence par assigner une valeur à $v_j(0)$ ($j = 0, 1, \ldots, M$), avec laquelle on peut résoudre l'équation (5) pour l'ensemble des périodes $N-1, N$; c'est-à-dire, on obtient $v_j(1)$. Tout de suite, on calcule $v_j(2)$, etc.

On démontre aussi la *convergence du processus pour* $n \to \infty$, *sous l'hypothèse*

$$p_{ij}^{kl} \geq p > 0.$$

C'est-à-dire, on peut déterminer une suite g_n telle que

$$\lim_{n \to \infty} g_n = g$$

et

$$\lim_{n \to \infty} (v_i(n) - n g_n) = v_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, M).$$

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) *Dynamic Programming and Markov Processes*, John Wiley, 1960.

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Automorphismes et Algèbre d'un schéma d'association. Caractérisation algébrique des correspondances partiellement équilibrées.* Note (*) de M. **Guy Romier**, présentée par M. Henri Villat.

L'algèbre d'un schéma est interprétée à partir de l'algèbre du groupe d'automorphismes (théorème 1), ce qui réduit le domaine des investigations possibles. Une caractérisation algébrique des correspondances partiellement équilibrées (P.B.I.B.D.) en est déduite, en liaison avec une généralisation de la méthode des différences (théorème 3). Ces résultats, et certaines familles de groupes de permutations, sont utilisés pour l'étude des configurations « transitives », contenant la plupart des structures (non équilibrés) connues.

1. Schéma d'association. Algèbre du schéma.

Définition 1. — Soit E un ensemble fini. Un schéma $\{E, (S_i)_{i\in I}\}$ est une partition de $E\times E$ par des sous-ensembles S_i, $i\in I=\{0, 1, \ldots, m\}$, tels que :

(A 1) $S_0=\{(x, x), x\in E\}$;

(A 2) $S_i=S_i^{-1}\,(\forall i\in I)$;

(A 3) $[\forall (x, y)\in S_k]\,\mathrm{Card}\,[S_i(x)\cap S_j(y)]=p_{ij}^k$ fonction de i, j, k, seulement.

Si $f_i(x, y)$ sont les fonctions caractéristiques des S_i dans $E\times E$, les matrices carrées d'ordre Card E : $F_i=[f_i(x, y)]$, forment une base d'une algèbre commutative, dite algèbre du schéma ([1]).

Définition 2. — *a.* Soit $(V_i)\,i\in I$, une partition de $E\times E$. Un automorphisme de la partition est une permutation g de E, telle que : $(\forall i\in I)\ g(V_i)=V_i$, g opérant canoniquement sur $E\times E$.

b. La partition est dite stable pour un groupe G, si G est groupe d'automorphismes de la partition.

Construction de l'algèbre $\mathcal{C}$ contenant l'algèbre du schéma. — Soit G un groupe de permutations de E fini, d'orbites $(E_i)\,i=1, \ldots, s$. Nous considérerons E comme l'ensemble des classes à droite dans G d'une famille de sous-groupes H_i, $i=1, \ldots, s$, de G. Si H_{i_1} et H_{i_2} sont deux répliques d'un même sous-groupe, on considérera les classes formelles gH_{i_1} et gH_{i_2} comme deux éléments distincts de E.

A chaque orbite de G dans $E\times E$, est alors associée une classe double formelle $H_i g H_i$.

Soit $\mathcal{G}$ l'algèbre de G sur le corps des complexes. A chaque sous-groupe H de G, associons $\eta=(1/\mathrm{Card}\,H)\sum_{g\in H} g$. Nous noterons η_{H_i} l'élément de $\mathcal{G}$ correspondant à H_i. Aux idéaux à droite (resp. à gauche) $\eta_{H_i}\mathcal{G}$ (resp. $\mathcal{G}\eta_{H_i}$), nous faisons correspondre pour tout $i=1, \ldots, s$, un $\mathcal{G}$-module à droite (resp. à gauche), isomorphe, que nous notons $\eta_i\mathcal{G}$ (resp. $\mathcal{G}\bar{\eta}_i$), η_i et $\bar{\eta}_i$ étant les images de η_{H_i}.

Soit $\sigma : x \rightsquigarrow \bar{x}$, l'application de $\eta_i \mathcal{G}$ dans $\mathcal{G}\bar{\eta}_i$, induite par le prolongement à $\mathcal{G}$ (par linéarité) de l'(anti) automorphisme : $g \rightsquigarrow g^{-1}$ de G.

Soit $\mathcal{R}$(resp. $\mathcal{L}$) le $\mathcal{G}$-module à droite (resp. à gauche), somme directe externe des $\eta_i \mathcal{G}$(resp. $\mathcal{G}\bar{\eta}_i$) et considérons le produit tensoriel :

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}[G_i(H_i)\ i = 1, \ldots, s] = \mathcal{R} \otimes_{\mathcal{G}} \mathcal{L}.$$

On peut clairement écrire : $\eta_i x \otimes y \eta_j = \eta_i x y \eta_j$ sans risque de confusion et simplifier de même : $\eta_i \otimes \bar{\eta}_i = \eta_i$. Nous munissons $\mathcal{T}$ d'une structure d'algèbre par :

$$(\eta_i x \eta_j)\,(\eta_k y \eta_l) = \begin{cases} 0 & \text{si } j \neq k, \\ \eta_i (x \eta_{(j)} y)\, \eta_l & \text{si } j = k. \end{cases}$$

$\mathcal{T}$ a pour unité : $\eta = \sum_{i=1}^{s} \eta_i$, σ et σ^{-1} se prolongent en un (anti)-automorphisme de $\mathcal{T}$ noté encore : $x \rightsquigarrow \bar{x}$.

Nous désignerons par $\mathcal{B}_R$ (resp. $\mathcal{B}_L$) la base $\{\eta_i g, g \in G\}$ (resp. $g\bar{\eta}_i$) de $\mathcal{R}$ (resp. $\mathcal{L}$) et par $\mathcal{B}$ le produit tensoriel des deux bases. Une « partition » de $\mathcal{B}_R$, $\mathcal{B}_L$, $\mathcal{B}$, est alors la famille d'éléments obtenus en sommant sur les classes d'une partition des ensembles $\mathcal{B}_R$, $\mathcal{B}_L$, $\mathcal{B}$.

La correspondance entre orbites et classes doubles formelles induit une bijection φ de l'ensemble des partitions stables pour G de $E \times E$ sur l'ensemble des « partitions » de $\mathcal{B}$. Les résultats de (1) s'énoncent alors :

Théorème 1. — *Soit* (S_i), $i \in I$ *une partition de* $E \times E$, G *un groupe d'automorphismes de* (S_i). *Les notations étant celles définies ci-dessus, soit* $\varphi(S_i) = s_i$. *Pour que* $\{E, (S_i), i \in I\}$ *soit un schéma, il faut et il suffit que :* 1° $s_0 = \eta$; 2° $(\forall i \in I)\ s_i = \bar{s}_i$; 3° *les s forment une base d'une sous-algèbre commutative de* $\mathcal{T}$.

Cette sous-algèbre est isomorphe à l'algèbre du schéma.

Dans le cas particulier où G est transitif sur E (*schéma transitif*) la réciproque peut être améliorée comme suit, à l'aide de la semi-simplicité de $\mathcal{T}$.

Théorème 2. — *Si* $s = 1$, *et si les* (S_i) *forment une partition de* $E \times E$ *telle que les* $s_i = \varphi(S_i)$ *soient une base d'une sous-algèbre de* $\mathcal{T}$, *pour que* $\{E, (S_i \cup S_i^{-1})\}$ *soit un schéma, il faut et il suffit que :* 1° $s_0 = \eta$; 2° $\{s_i\} = \{\bar{s}_i\}$; 3° *cette sous-algèbre soit commutative.*

Corollaire 2.1. — *Soit* G *un groupe de permutations transitif sur un ensemble* E, H *le sous-groupe des opérations fixant un élément donné de* E, T_i *les orbites de* G *dans* $E \times E$:

(1) $\{E, (T_i)\}$ *est un schéma*

$$\Leftrightarrow (HgH = Hg^{-1}H)\ (\forall g \in G) \Leftrightarrow (\forall x \in E)\ (\forall y \in E)\ (\exists g \in G) : \ y = gx \quad \text{et} \quad x = gy.$$

(2) $\{E, (T_i \cup T_i^{-1})\}$ *est un schéma*

$$\Leftrightarrow (\forall g_1 \in G)\ (\forall g_2 \in G) : \ (Hg_1H)\,(Hg_2H) = (Hg_2H)\,(Hg_1H).$$

Définition 4. — Un groupe vérifiant les propriétés (1) du corollaire 2.1 sera dit fortement transitif.

Parmi les groupes fortement transitifs notons les groupes multiplement transitifs et les groupes de Frobénius de type $(2k, m)$. Nous utiliserons plus loin :

PROPOSITION 1. — *Soit $\mathcal{E}$ un espace vectoriel de dimension finie sur un corps fini, muni d'une géométrie symplectique, orthogonale ou unitaire, non singulière. Le groupe des isométries est fortement transitif sur l'ensemble des sous-espaces totalement singuliers de dimension donnée.*

Signalons enfin une méthode souvent utilisée pour réduire le nombre de classes d'un schéma :

PROPOSITION 2. — *Si* $\mathfrak{X} = (X_i)_{i \in I}$ *est une partition de* G, *les* X_i *réunions de classes doubles* HgH, $x_i = (1/\text{Card H}) \sum_{g \in X_i} g$, *satisfaisant les conditions du théorème* 2. *Si* Φ *est un groupe d'automorphismes de* G *fixant* H, *et* $\mathcal{F}$ *la partition de* G *formée par les orbites de* Φ *dans* G, *la partition* $\mathfrak{X} \cup \mathcal{F}$ *vérifie les conditions du théorème* 2.

2. CORRESPONDANCES PARTIELLEMENT ÉQUILIBRÉES (P. B. I. B. D.).

Définition 5. — Soient E et F deux ensembles finis et une correspondance Γ de E dans F. Γ est dite partiellement équilibrée si :

(C 1) Card $\Gamma(x)$ est indépendant de $x \in E$, et Card $\Gamma^{-1}(y)$ est indépendant de $y \in F$.

(C 2) Il existe un schéma $\{E, (S_i)_{i \in I}\}$ tel que :

$$(\forall k \in I)\ (\forall (x, y) \in S_k)\ \text{Card}|\Gamma(x) \cap \Gamma(y)| = \lambda_k \text{ est fonction de } k \text{ seulement.}$$

Un automorphisme de Γ est un élément de $S_E \times S_F$ (groupes symétriques sur E et F) opérant canoniquement sur $E \times F$ et qui laisse invariante la partie de $E \times F$ associée à Γ.

Le résultat suivant traduit la relation que vérifie la matrice d'incidence de la correspondance [1], et la rattache à la méthode des différences, généralisant une idée de [2] :

THÉORÈME 3. — *Soit* G *groupe d'automorphismes d'un schéma* $\{E, (S_i)_{i \in I}\}$, *les notations étant celles du théorème* 1. *Soit* $(M_j)_{j \in J}$ *une famille de parties de* $\mathcal{B}_L$, *ayant toutes même cardinal, et* $m_j = \sum_{x \in M_j} x$. *Supposons que :*

$$\overline{m}_j \otimes m_j = \sum_{i \in I} \lambda_i s_i.$$

Soit $E = \mathcal{B}_L$ *et* $F = \{gM_j, gG\}$, Γ *étant l'appartenance. Alors* Γ *est partiellement équilibrée. Réciproquement, soit une correspondance partiellement équilibrée,* G *son groupe d'automorphismes, et* G_E *le groupe induit par* G *sur* E. *La correspondance peut être obtenue à partir de* G_E *par le procédé ci-dessus.*

Remarque. — $H_i = \{1\}\ \forall i$, G abélien, est le cas de la méthode des différences.

Le cas particulier suivant est important :

PROPOSITION 3. — *Soient* E *et* F *deux ensembles finis,* G *un sous-groupe de* $S_E \times S_F$ *opérant canoniquement sur* $E \times F$, G_E *et* G_F *les groupes de permutations induits par* G *sur* E *et* F. *Si* G_F *est transitif, et si* G_E *est fortement transitif, la correspondance associée à toute réunion d'orbites de* G *dans* $E \times F$ *est partiellement équilibrée.*

Les corollaires retrouvent et généralisent une grande part des constructions de correspondances partiellement équilibrées — constructions qui reposent en général, explicitement ou non, sur les variétés linéaires et les hyper-quadriques des géométries finies :

COROLLAIRE 3.1. — *Soient* $\mathcal{E}$ *un espace vectoriel de dimension finie* n *sur un corps fini,* U *un sous-espace de dimension* u, E (*resp.* F) *l'ensemble des sous-espaces de dimensions* s (*resp.* t) *dont les intersections avec* U *sont de dimension* α (*resp.* β). *La correspondance :*

$$(x \in E)\ (y \in F)\ (y = \Gamma x \Leftrightarrow \dim x \cap y = u_i,\ i = 1, \ldots \nu)$$

est partiellement équilibrée. Elle est équilibrée si s *est égal à* 1 *ou* $n-1$ *et* $U = \mathcal{E}$.

COROLLAIRE 3.2. — *Soit* $\mathcal{E}$ *un espace vectoriel de dimension finie sur un corps fini, muni d'une géométrie symplectique, orthogonale, ou unitaire, non singulière. Soit* E (*resp.* F) *l'ensemble des sous-espaces de dimension* s (*resp.* t) *totalement singuliers* (*resp. si* $y \in F$, dim Radicaly $= \alpha$). *La correspondance :*

$$(x \in E,\ y \in F,\ y = \Gamma x \Leftrightarrow \dim x \cap y = u_i,\ i = 1, \ldots, \nu)$$

est partiellement équilibrée.

Ce résultat utilise la proposition 1.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) BOSE-MESMER, *Ann. Math. Stat.*, mars 1959, p. 21.

(2) MASUYAMA, Colloques Internationaux du C. N. R. S., Paris, 1961.

(*Institut de Statistiques de l'Université de Paris.*)

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Équivalences dans les schémas d'association.*
Note (*) de M. **Guy Heuzé**, présentée par M. Henri Villat.

La notion de schéma d'association est née de l'étude des plans en blocs incomplets partiellement équilibrés (en abrégé PBIBD). Un schéma étant déterminé par la donnée de certaines relations symétriques sur un ensemble fini, nous caractériserons ici ceux tels que la réunion de plusieurs de ces relations soient des équivalences et nous donnerons deux applications.

Définition. — *Soit* E *un ensemble fini. Un schéma d'association à* m *classes associées sur* E *est constitué par la donnée de* $(m+1)$ *relations binaires* $S_0, S_1, \ldots, S_m$ *vérifiant :*

(A 1) S_0 *est la relation d'égalité;*

(A 2) *pour tout* $0 \leq i \leq m$, S_i *est symétrique;*

(A 3) *les ensembles représentatifs de* $S_0, S_1, \ldots, S_m$ *forment une partition de* E^2;

(A 4) *pour tout* $0 \leq i \leq m$ *et tout* $x \in E$, $S_i(x) = \emptyset$;

(A 5) *pour tout* $x \in E$ *et tout* $y \in S_i(x)$, $\mathrm{Card}[S_j(x) \cap S_k(y)$ *ne dépend que de* (i, j, k).

Nous conserverons les notations habituelles qui sont :

$$v = \mathrm{Card}[E],$$
$$n_i = \mathrm{Card}[S_i(x)] \quad \text{(qui ne dépend en effet que de } i\text{)}$$
$$p^i_{jk} = \mathrm{Card}[S_j(x) \cap S_k(y)], \quad \text{où} \quad y \in S_i(x),$$
$$P_i = (p^i_{jk}) \quad \text{matrice carrée, où } i, j, k = 1, \ldots, m.$$

Posons en outre, $I = \{0, 1, \ldots, m\}$.

Théorème 1. — *Soit* $J \subset I$. *Pour que* $\bigcup_{i \in J} S_i$ *soit une équivalence il faut et il suffit que soient réalisées* (1.1) *et l'une des deux conditions équivalentes* (1.2 *a*) *et* (1.2 *b*), *avec :*

(1.1) $0 \in J$;

(1.2 *a*) *pour tout* $i \in J$, *tout* $j \in J$ *et tout* $k \in I - J$, $p^i_{jk} = 0$;

(1.2 *b*) *pour tout* $i \in J$, *tout* $j \in J$ *et tout* $k \in I - J$, $p^k_{ij} = 0$.

Ce théorème admet une autre formulation si l'on suppose $J = \{0, 1, \ldots, p\}$ et si l'on introduit $O_{r,s}$ = matrice nulle à r lignes et s colonnes.

Théorème 1'. — *Pour que* $\bigcup_{i=0}^{p} S_i$ *soit une équivalence il faut et il suffit que soit réalisée l'une des deux conditions équivalentes :*

(1'.2*a*) *pour tout* $1 \leq i \leq p$,

$$P_i = \begin{pmatrix} A_i & O_{p,m-p} \\ O_{m-p,p} & B_i \end{pmatrix};$$

(1'.2b) *pour tout* $p+1 \leqq i \leqq m$,

$$P_i = \begin{pmatrix} O_{p,p} & C_i \\ {}^tC_i & D_i \end{pmatrix}.$$

THÉORÈME 2. — *Soit* $K \subset J \subset I$. *Si* $\bigcup_{i \in K} S_i$ *et* $\bigcup_{i \in J} S_i$ *sont des équivalences, alors*

$$\sum_{i \in K} n_i \,\Big|\, \sum_{i \in J} n_i.$$

Application 1. — Schémas, tels que I puisse être ordonné de telle sorte que *pour tout* $0 \leqq p \leqq m$, $\bigcup_{i=0}^{p} S_i$ *soit une équivalence. De tels schémas sont caractérisés par*

$$P_p = \begin{pmatrix} O_{p-1,p-1} & {}^tA_p & O_{p-1,m-p} \\ A_p & a_p & O_{1,m-p} \\ O_{m-p,p-1} & O_{m-p,1} & B_p \end{pmatrix},$$

où

$$A_p = (n_1, n_2, \ldots, n_{p-1}),$$
$$B_p = \mathrm{Diag}(n_{p+1}, \ldots, n_m),$$
$$a_p = n_p - \sum_{i=0}^{p-1} n_i.$$

En outre, quand $p < q$, $\sum_{i=0}^{p} n_i \,\Big|\, \sum_{i=0}^{q} n_i$ (la division étant stricte). On a alors

$$v = \prod_{p=1}^{m} v_p \quad \text{avec, pour tout } 1 \leqq p \leqq m, \quad v_p \geqq 2$$

et

$$n_p = (v_p - 1) \prod_{i=1}^{p-1} v_i.$$

De tels schémas ont été introduits indépendamment et sont appelés GD (« group divisible ») à m classes associées.

Application 2. — Au moyen des résultats ci-dessus on obtient le théorème suivant, permettant de déceler la structure de certains PBIBD.

THÉORÈME. — *Si un PBIBD à m classes associées sur un ensemble* E *est tel qu'il existe* $i_0 \in \{1, 2, \ldots, m\}$ *vérifiant* (1) *et l'une des deux conditions équivalentes* (2*a*) *et* (2*b*) *avec :*

(1) $\lambda_{i_0} = 0$;

(2 *a*) *pour tout* $i \neq i_0$ *et tout* $j \neq i_0$, $p^i_{i_0 j} = 0$;

(2 *b*) *pour tout* $i \neq i_0$ *et tout* $j \neq i_0$, $p^{i_0}_{ij} = 0$,

alors il existe un entier $n \geqq 2$, *un ensemble* E^*, *un PBIBD à* $(m-1)$ *classes associées sur* E^* *tels que :*

E *puisse être identifié à* $E^* \times N$, *où* $N = \{1, 2, \ldots, n\}$.

Tout bloc de E *est de la forme* $B^\star \times \{j\}$ *où* $B^\star$ *est un bloc de* $E^\star$ *et* j *un élément quelconque de* N, *les schémas d'association de* E *et* $E^\star$ *sont liés par les relations (où l'on suppose* $i_0 = m$) :

$$S_i((x, j)) = \{(y, j) \in E;\ y \in S_i(x),\ x \in E^\star\} \quad \textit{pour} \quad 1 \leqq i \leqq m - 1,$$
$$S_m((x, j)) = \{(y, k) \in E;\ y \in E^\star,\ k \neq j\}.$$

(*) Séance du 20 mai 1964.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement radial divergent d'un fluide visqueux incompressible entre deux plans parallèles.* Note (*) de MM. **Che Pen Chen** et **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux est présentée. Un critère est proposé pour la transition de l'écoulement turbulent à l'écoulement laminaire.

Les notations sont celles de ([1]).

La solution exacte des équations de Navier ([1]) montre que l'écoulement laminaire radial divergent d'un fluide visqueux incompressible entre deux plans parallèles est caractérisé par le paramètre sans dimensions $\rho q_v/\mu h$. La répartition des vitesses qui tend vers la forme parabolique lorsque r augmente indéfiniment, évolue, lorsque r diminue, de telle sorte que la vitesse maximale est légèrement supérieure à la vitesse maximale correspondant à la parabole. Le coefficient de frottement est alors plus faible que dans la répartition parabolique correspondante. Ce fait indiqué par les résultats expérimentaux de R. Comolet ([2]) a été retrouvé par P. S. Moller ([3]) qui a effectué des mesures directes de répartition de vitesses. Bien que l'écart absolu entre la forme réelle du profil des vitesses et la parabole soit faible (quelques pour-cent de la vitesse maximale), l'allure de l'écoulement se trouve assez profondément modifiée au voisinage des parois. En particulier, le profil théorique des vitesses présente un point d'inflexion pour les valeurs de r inférieures à la valeur r_c telle que

$$r_c^2 \simeq \frac{\rho q_v h}{22\mu}. \tag{1}$$

Il est facile de voir que le point d'inflexion correspond à un maximum de pression sur la paroi.

Pour des valeurs de r nettement plus faibles, on trouverait même un écoulement à retour.

Il en résulte que pour $r < r_c$ l'écoulement réel est sûrement turbulent.

Le calcul ([1]) fournit la répartition des pressions sur la paroi dans l'écoulement laminaire :

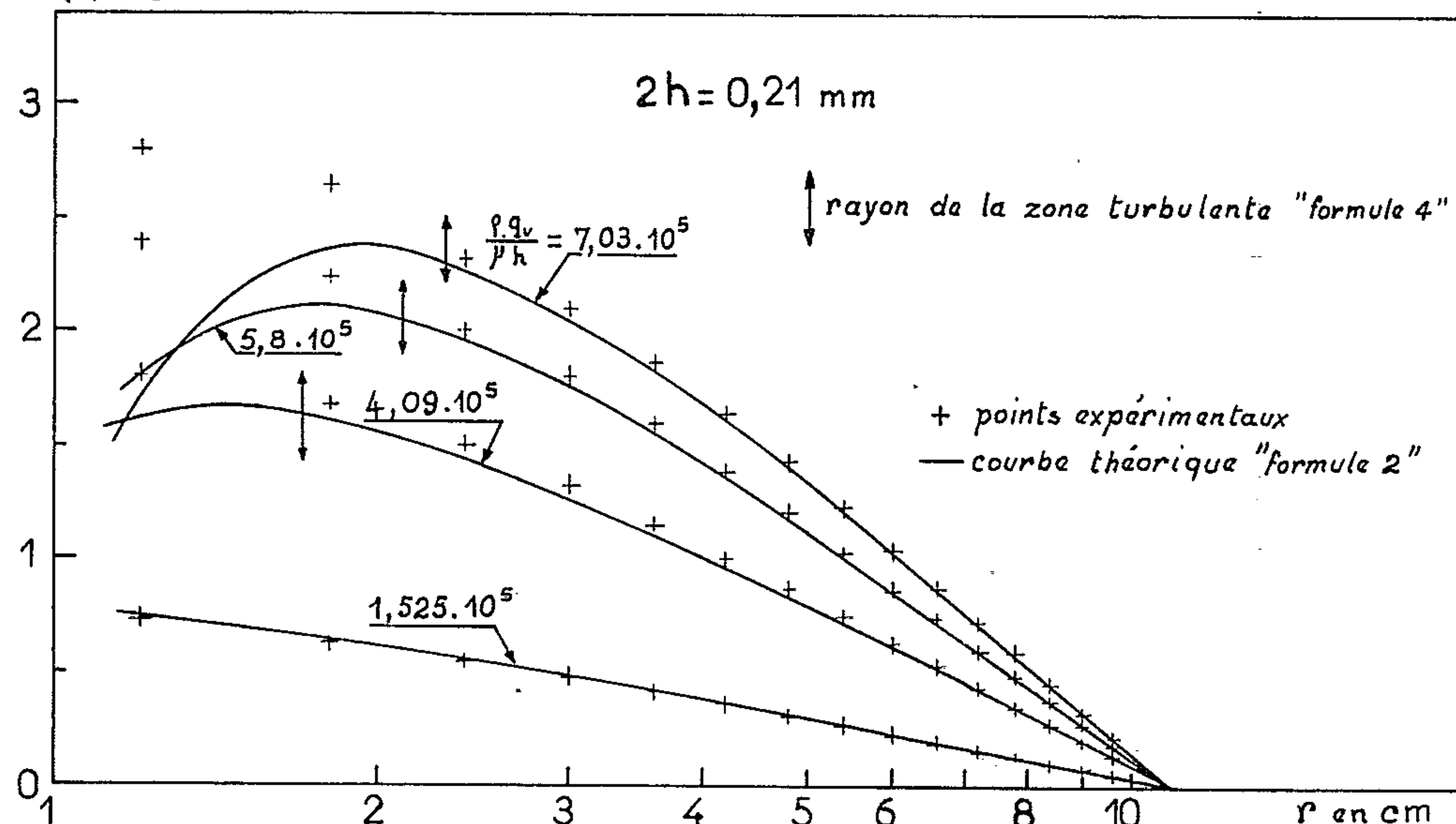
$$\begin{aligned} P^*(r) = P_0^* &- \frac{3\mu q_v}{4\pi h^3}\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{r_0} - \frac{27}{560\pi^2}\,\frac{\rho q_v^2}{\mu h^2}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_0^2}\right) \\ &- \rho q_v^2\left(\frac{1}{350\pi^2}+\frac{39\rho q_v}{86\,240\pi^3\mu h}\right)\left(\frac{1}{r^4}-\frac{1}{r_0^4}\right) - \dots \end{aligned} \tag{2}$$

Des formules approchées ont été obtenues pour la répartition des pressions dans l'écoulement laminaire par d'autres auteurs [([2]), ([3]), ([4])].

Toute grandeur locale caractéristique de l'écoulement n'est fonction que de la position du point considéré et du paramètre $\rho q_v/\mu h$. Par exemple, la vitesse est donnée par

$$u = \frac{q_v}{h^2} f\left(\frac{y}{h}, \frac{r}{h}, \frac{\rho q_v}{\mu h}\right).$$

Si l'on cherche à caractériser une propriété de l'écoulement (le rayon du cercle sur lequel on a une certaine forme du profil des vitesses, le rayon de la zone de transition de l'écoulement turbulent à l'écoulement laminaire, etc.), on imposera certaines conditions à la vitesse. Le rayon r_1



du cercle où l'on a la propriété cherchée sera caractérisé par une relation de la forme

$$r_1 = h g\left(\frac{\rho q_v}{\mu h}\right). \tag{3}$$

Notons qu'il n'y a aucune raison pour que la fonction $g(\rho q_v/\mu h)$ soit linéaire, c'est-à-dire que le groupement $\rho q_v/\mu r_1$ ait une valeur constante pour que la propriété soit réalisée. Ce groupement qui est à un facteur près, le nombre de Reynolds local défini par de nombreux auteurs ne caractérise donc pas *a priori* une propriété de l'écoulement.

Une série d'expériences effectuées avec de l'eau nous a fourni les résultats représentés sur la figure 1. On notera que les points expérimentaux sont en règle générale situés au-dessus de la courbe théorique. Ceci s'explique par le fait que l'écoulement passe progressivement du régime turbulent au régime laminaire. Les courbes de la figure 1 montrent que l'écoulement ne devient complètement laminaire que lorsque les termes d'inertie sont assez faibles. (L'écoulement purement visqueux serait représenté par une droite dans les coordonnées de la figure 1).

La formule (2) donne des résultats satisfaisants dans la zone définie par

$$\frac{\rho q_v h}{\mu r^2} \leq 14,5.$$

Il est curieux de noter que dans cette zone la formule approchée de répartition des pressions proposée par P. S. Moller représente mieux les résultats expérimentaux que la formule théorique (2), mais ceci n'est qu'une simple coïncidence, puisque l'écoulement n'est pas entièrement laminaire.

Le rayon r_T de la zone de transition entre l'écoulement turbulent et l'écoulement laminaire vérifie la relation

$$\frac{\rho q_v h}{\mu r_T^2} = 14,5. \tag{4}$$

L'équation (4) représente également bien le rayon de la zone de transition dans les expériences effectuées avec de l'air par R. Comolet (2) et P. S. Moller (3).

On notera que la valeur de r_T donnée par (4) est assez voisine de la valeur du rayon r_c de la zone minimale de turbulence prévue par (1). Ceci semble indiquer que l'écoulement turbulent a une très forte tendance à s'amortir dans cette zone.

L'expression (4) montre en outre que le paramètre local représentatif d'une propriété n'est pas le nombre de Reynolds local, mais le groupement $\rho q_v h/\mu r^2$; la fonction g définie dans la formule (3) est donc égale à $0,26 \sqrt{\rho q_v/\mu h}$.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) J.-L. Peube, *Journal de Mécanique*, 2, n° 4, 1963, p. 377-395.

(2) R. Comolet, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 334, p. 23 et suiv.

(3) P. S. Moller, *The Aeronautical Quarterly*, 14, n° 2, 1963, p. 187 et suiv.

(4) J. H. Mc Ginn, *Applied Scientific Research*, Section A, 5, 1955, p. 255-264.

(*Laboratoire de Mécanique expérimentale des Fluides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Fréquence de la formation des tourbillons dans un sillage laminaire.* Note (*) de M. **Brian Quinn**, transmise par M. Léopold Escande.

La généralisation aux sillages laminaires d'une théorie récente sur la *cause* de transition permet d'établir une relation entre la fréquence de la formation des tourbillons, le nombre de Reynolds et la géométrie d'une plaque plane à couche limite laminaire.

L'écoulement laminaire le long d'une plaque (*fig.* 1) est organisé et stratifié tandis que loin en aval il se désorganise et devient turbulent. Cependant, près du bord de fuite de la plaque, l'état de l'écoulement est assez ambigu. On voit des fluctuations, comme dans le régime turbulent, mais d'une certaine manière elles sont organisées comme dans le régime laminaire. Au risque d'énoncer un paradoxe, nous proposons d'appeler ce régime de transition : régime de turbulence organisée.

On peut penser que le régime de turbulence organisée conserve des propriétés de l'état laminaire et acquiert des propriétés de l'état turbulent. Cette idée suggère de faire l'étude de la turbulence organisée en introduisant le rapport suivant :

$$\text{(1)} \qquad \frac{\text{tension locale turbulente}}{\text{tension locale laminaire}} = \frac{\rho \Lambda^2 \left(\dfrac{\partial U}{\partial y}\right)^2}{\mu \left(\dfrac{\partial U}{\partial y}\right)} = \frac{\Lambda^2}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right) = \hat{R}.$$

Dans ces expressions U est la vitesse locale (moyenne) dans la direction x, ν est la viscosité cinématique et Λ est la longueur de mélange.

Une théorie analogue de transition a été proposée récemment par MM. Van Driest et Blumer (1). Leur article suggère que la destruction de la couche limite laminaire se produit dès que la valeur du rotationnel atteint un certain seuil, et qu'on est suffisamment éloigné de la surface. On formule ce critère de transition en considérant que l'état laminaire se maintient tant que $\hat{R}$ reste inférieur à une valeur critique. En supposant que Λ est proportionnel à y, ce critère devient

$$\text{(2)} \qquad F = \frac{y^2}{\nu}\frac{\partial U}{\partial y} < \text{T}r,$$

où Tr est la valeur critique. Il est remarquable de constater que la fonction F passe par un maximum à une distance $\hat{\delta}$ située à l'intérieur de la couche limite. Par conséquent, la transition se manifestera d'abord le long de la ligne où $y = \hat{\delta}$, lorsque F atteindra la valeur critique Tr. On peut appeler cette ligne, ligne critique.

On peut montrer que la valeur de $\hat{\delta}$ peut être assez grande pour que la couche limite de la plaque soit laminaire, mais assez petite pour que

le sillage ne le soit pas. Ce rôle privilégié de $\hat{\delta}$ apparaît dans les deux hypothèses de travail suivantes :

1° Les tourbillons se propagent à une vitesse v qui est égale à la vitesse du courant à la distance $\hat{\delta}$, c'est-à-dire $v = U(\hat{\delta}) = \text{Cte } V$, où V est la vitesse du courant à la frontière de la couche limite.

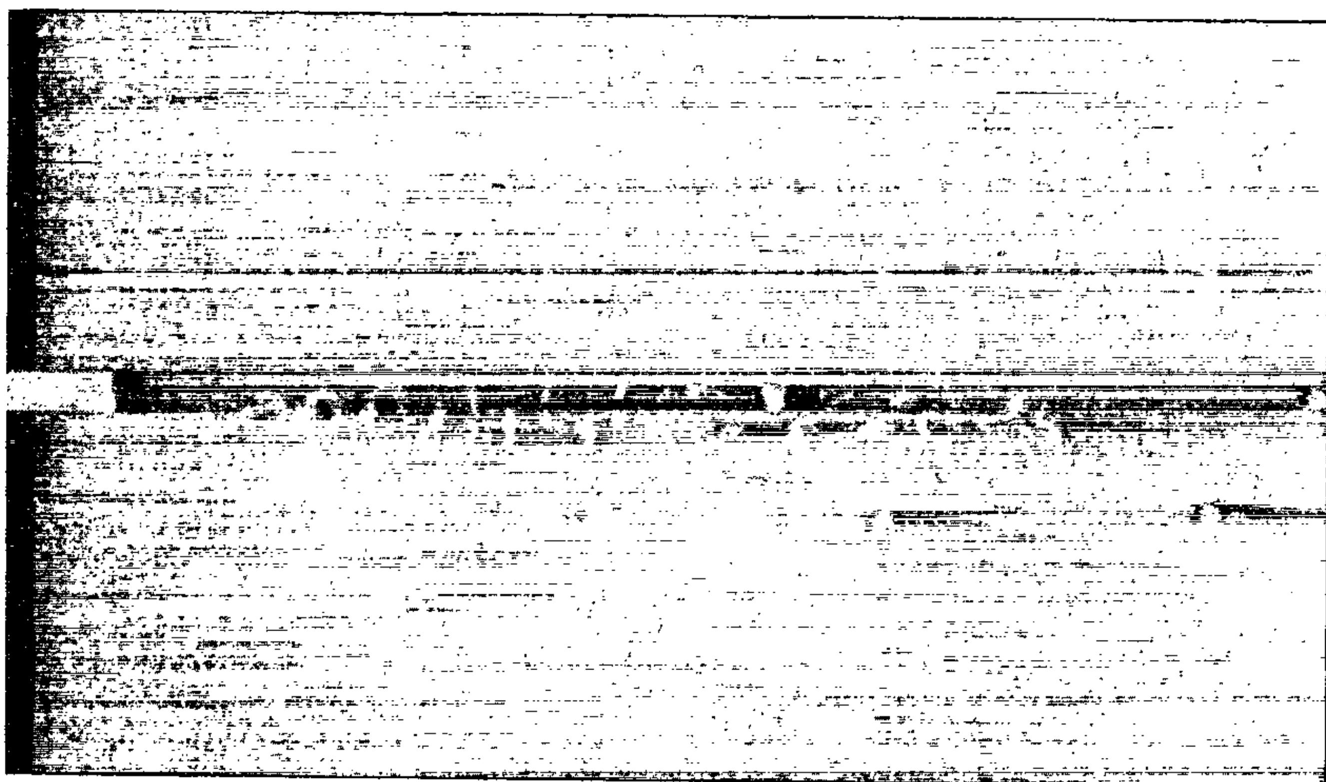


Fig. 1. — Le sillage d'une plaque plane à couche limite laminaire.
R = 286 000, S = 29, t/l = 0,00178.

2° La distance initiale (longueur d'onde) entre deux tourbillons de même sens est proportionnelle à la distance h séparant les deux lignes critiques (*fig.* 2), c'est-à-dire, $\lambda/h = \text{Cte} = k$.

Avec ces hypothèses et pour une répartition de vitesse de Blasius, on trouve que la fréquence sans dimensions nl/V (nombre de Strouhal S),

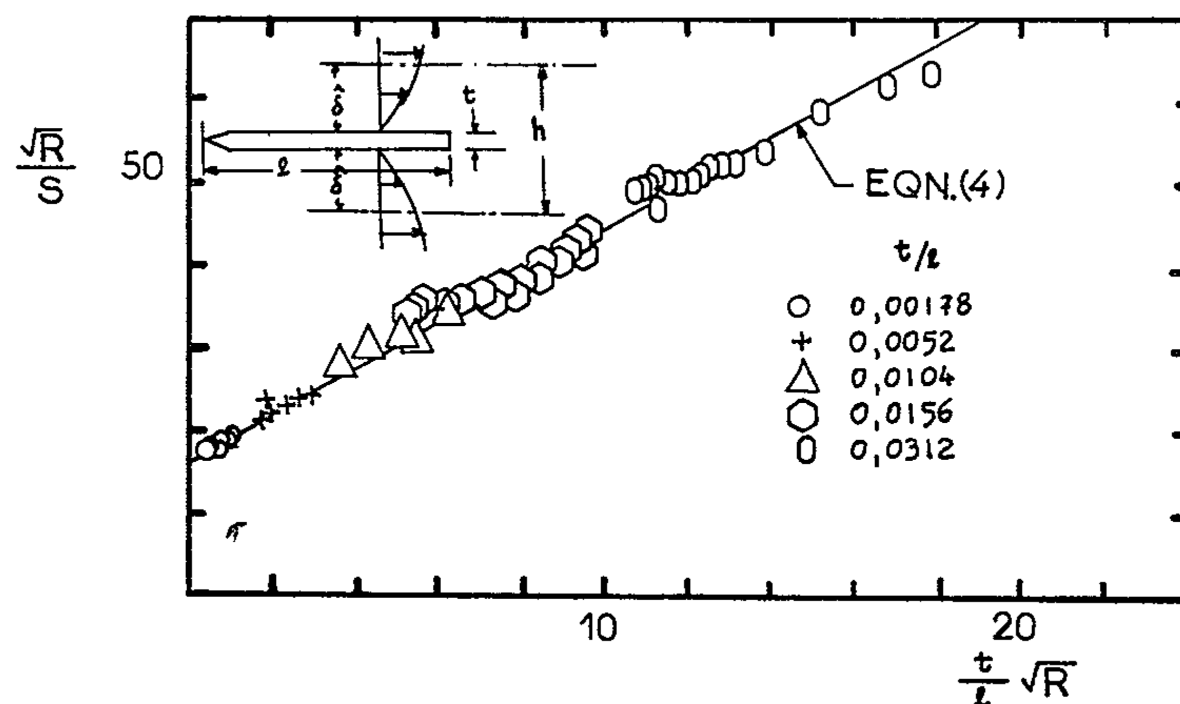


Fig. 2. — Résultats.

avec laquelle les tourbillons s'enfuient d'une plaque de longueur l est donnée par

$$\frac{\sqrt{R}}{S} = 1{,}19\,k\left(\frac{t}{l}\sqrt{R} + 6{,}0\right), \tag{3}$$

où k est la seule constante empirique qu'il faut tirer de l'expérience, ce qui est une conséquence de la forme imprécise de la longueur de mélange Λ. Nos expériences suggèrent que $k = 2{,}36$. En conservant cette valeur, l'équation (3) devient

$$\frac{\sqrt{R}}{S} = 16{,}8 + 2{,}8\,\frac{t}{l}\sqrt{R} \tag{4}$$

et représente la droite tracée sur la figure 2.

La vitesse de translation des tourbillons $v = U(\hat{\delta})$ est approximativement donnée par $v = 0{,}84\,V$, résultat qui correspond bien avec les valeurs expérimentales de 0,85 V donné par Brown (2) et de 0,80 V donné par Taneda (3).

Les résultats des expériences de Taneda sur les plaques très minces et aux nombres de Reynolds d'environ 10^4 permettent aussi d'établir le rapport suivant :

$$\frac{\sqrt{R}}{S} \cong 20,$$

résultat qui correspond bien avec l'équation (4) pour les petites valeurs de t/l.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) E. R. VAN DRIEST et C. B. BLUMER, *A. I. A. A. Jour.*, June 1963, p. 1303.

(2) F. N. M. BROWN, *6th Midwestern Conference of Fluid Mechanics*, University of Texas, Austin, Texas, 1959, p. 331.

(3) S. TANEDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 421.

(*Université de Paris, Mécanique Expérimentale des Fluides,*
Faculté des Sciences,
Centre d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.)

RELATIVITÉ. — *Les équations de Hamilton en Relativité générale.* Note (*) de M. **Claude Roche**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Extension du formalisme hamiltonien à un espace courbe; application au champ gravitationnel varié dans un espace d'Einstein.

Soit une variété riemannienne dont la métrique est fixée; sur cette variété, un champ tensoriel φ dont les équations dérivent d'une densité lagrangienne invariante $\mathcal{L}(\varphi, \nabla_\mu\varphi)$. Pour étudier l'évolution du système au voisinage d'une surface Σ d'équation $x^0 = 0$, nous introduisons des repères adaptés à la surface, c'est-à-dire tels que les éléments de volume η de V^4 et η' de Σ soient liés par $\eta = \eta' \wedge dx^0$. Dans ces repères, $g_{0\mu} = \eta_{0\mu}$ sur Σ, et les coefficients $\Gamma_i{}^0{}_0$ de la connexion s'y annulent. On peut toujours trouver de tels repères adaptés à une Σ; en revanche, il n'en existe généralement pas d'adaptés à une famille à un paramètre de Σ, car de $g_{0\mu} = \eta_{0\mu}$ partout, on déduirait $R_{0\mu} = 0$, ce qui exclurait en particulier le cas d'un espace d'Einstein à courbure non nulle. Nous nous limitons donc à une étude locale.

Il sera naturel de faire ici jouer aux dérivées covariantes temporelles $\nabla_0\varphi$ le rôle des « vitesses » et de poser

$$p = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla_0\varphi)} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{H} = p\nabla_0\varphi - \mathcal{L}.$$

Ainsi, la densité hamiltonienne reste égale à la composante T^0_0 du tenseur d'impulsion-énergie.

Posons enfin $H = \int \eta' \mathcal{H}$ et varions cette quantité

$$\delta H = \int \eta' \left[\nabla_0\varphi\, \delta \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla_0\varphi)} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\varphi}\delta\varphi - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla_i\varphi)}\delta(\nabla_i\varphi)\right].$$

En effectuant une intégration par parties, on obtient les équations canoniques :

$$\nabla_0 p = -\frac{\delta H}{\delta\varphi} \qquad \text{et} \qquad \nabla_0\varphi = \frac{\delta H}{\delta\pi}$$

(où le symbole $\delta/\delta\varphi$ désigne la dérivée variationnelle sur Σ) moyennant une condition supplémentaire. Soit, en effet,

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\nabla_i\varphi)}\delta\varphi = A^i,$$

$$\sqrt{g}\,\nabla_i A^i = \sqrt{g}\,(\partial_i A^i + \Gamma_\alpha{}^i{}_i A^\alpha) = \partial_i(\sqrt{g}\,A^i) + A^0\Gamma_0{}^i{}_i;$$

il faut donc que $\Gamma_0{}^i{}_i = 0$ pour que cette expression se ramène à une intégrale sur le bord de Σ.

Cette condition ne porte pas sur des données de Cauchy arbitraires, mais sur la géométrie de Σ : elle exprime que la trace de la deuxième forme quadratique fondamentale est nulle, ce qui implique que la surface Σ est minimale. On a donc une généralisation assez naturelle des plans $x^0 = C$ de l'espace de Minkowski. Dirac a déjà envisagé cette condition dans un contexte différent ([1]).

2. Considérons un espace d'Einstein, dont la métrique satisfait aux équations $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$. Soit $g_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta}$ une métrique satisfaisant aux mêmes équations. On sait ([2]) que si l'on impose à h la condition $\nabla^\rho h'_{\rho\beta} \equiv \nabla^\rho [h_{\rho\beta} - (1/2)\, g_{\rho\beta} h] = 0$, la variation de la métrique est soumise aux équations

$$(\Delta - 2\lambda)\, h_{\alpha\beta} = 0$$

qui dérivent de la densité lagrangienne ([3]) :

$$\mathcal{L} = + \frac{1}{2} \nabla^\gamma h'^{\alpha\beta} \left(\nabla_\alpha h'_{\beta\gamma} + \nabla_\beta h'_{\alpha\gamma} - \nabla_\gamma h'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \nabla_\gamma h' - g_{\alpha\gamma} \nabla^\rho h'_{\rho\beta} - g_{\beta\gamma} \nabla^\rho h'_{\rho\alpha} \right) + \lambda \left(h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} h'^2 \right).$$

Les moments sont donc

$$p_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\nabla^0 h'^{\alpha\beta})} = \nabla_\alpha h'_{\beta 0} + \nabla_\beta h'_{\alpha 0} - \nabla_0 h'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \nabla_0 h' - g_{\alpha 0} \nabla^\rho h'_{\rho\beta} - g_{\beta 0} \nabla^\rho h'_{\rho\alpha}.$$

Posons $x_{\alpha\beta} = \nabla_0 h'_{\alpha\beta}$ et séparons l'indice o

$$p_{00} = - x_{00} + \frac{x}{2} - 2 \nabla^k h'_{k0};$$

$$p_{0i} = - x_{0i} + \nabla_i h'_{00} - \nabla^k h'_{ki};$$

$$p_{ij} = - x_{ij} + \frac{1}{2} g_{ij} x + \nabla_i h'_{0j} + \nabla_j h'_{0i}.$$

Nous avons tiré parti du fait que les repères sont adaptés. De ces équations, nous tirons $p = x$, d'où la solution

$$x_{00} = - p_{00} + \frac{p}{2} - 2 \nabla^k h'_{k0};$$

$$x_{0i} = - p_{0i} - \nabla^k h'_{ki} + \nabla_i h'_{00};$$

$$x_{ij} = - p_{ij} + \frac{1}{2} g_{ij} p + \nabla_i h'_{0j} + \nabla_j h'_{0i}.$$

La densité lagrangienne étant une forme quadratique par rapport aux vitesses, soit $\mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_0$, la densité hamiltonienne est $\mathcal{L}_2 - \mathcal{L}_0$, où

$$\mathcal{L}_2 = -\frac{1}{2}\left(x^{\mu\nu} x_{\mu\nu} - \frac{1}{2} x^2\right);$$

$$\mathcal{L}_0 = -\frac{1}{2} \nabla^k h'^{\alpha\beta} \nabla_k h'_{\alpha\beta} + \nabla^k h'^{\alpha i} (\nabla_i h'_{\alpha k} - g_{ik} \nabla^m h'_{\alpha m}),$$

d'où

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2}\left(p_{00} - \frac{p}{2} + 2\nabla^k h'_{k0}\right)^2 - (p^{0i} + \nabla^m h'^{i}_{m} - \nabla^i h'_{00})(p_{0i} + \nabla^k h'_{ki} - \nabla_i h'_{00}) \\ & -\frac{1}{2}\left(p_{ij} - \frac{1}{2} g_{ij} p - \nabla_i h'_{0j} - \nabla_j h'_{0i}\right)\left(p^{ij} - \frac{1}{2} g^{ij} p - \nabla^i h'^{0j} - \nabla^j h'^{0i}\right) + \frac{p^2}{4} \\ & + \frac{1}{2} \nabla^k h'^{\alpha\beta} \nabla_k h'_{\alpha\beta} - \nabla^k h'^{\alpha i} (\nabla_i h'_{\alpha k} - g_{ik} \nabla^m h'_{\alpha m}) - \lambda\left(h'^{\alpha\beta} h'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} h'^2\right). \end{aligned}}$$

Il est bien évident que le premier groupe des équations de Hamilton ne nous fournit rien d'autre que les équations aux moments déjà écrites; nous nous contenterons donc d'expliciter les équations du second groupe.

$$a. \quad -\nabla_0 p_{00} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial h'^{00}} - \nabla^k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\nabla^k h'^{00})}$$
$$= -2\lambda h'_{00} - 2\nabla^k (p_{0k} + \nabla^m h'_{mk} - \nabla_k h'_{00}) - \nabla^k \nabla_k h_{00}.$$

Remplaçant les p par leur expression en fonction de h :

$$\nabla^0 \nabla_0 h'_{00} - \frac{1}{2} \nabla^0 \nabla_0 h' + 2\nabla^0 \nabla^k h'_{k0} = -2\lambda h_{00} + 2\nabla^k \nabla_0 h'_{0k} - 2\nabla^k \nabla_k h'_{00} + 2\nabla^k \nabla^m h'_{km}$$
$$- 2\nabla^k \nabla^m h'_{mk} + 2\nabla^k \nabla_k h'_{00} - \nabla^k \nabla_k h_{00}.$$

Quatre termes se simplifient; par application de l'identité de Ricci, il vient

$$(-\nabla^\mu \nabla_\mu - 2\lambda) h_{00} + 2 R_{\rho 0} h'^{\rho 0} - 2 R_{\alpha 0 \beta 0} h'^{\alpha\beta} = 0$$

qui est bien l'équation $(\Delta - 2\lambda) h_{00} = 0$, où Δ est l'opérateur généralisant le laplacien de G. de Rham.

$$b. \quad -\nabla_0 p_{0i} = -2\lambda h_{0i} - \nabla^k \{ g_{ik}(-p'_{00} - 2\nabla^m h'_{0m}) + p'_{ik} - \nabla_k h'_{i0}$$
$$- \nabla_i h'_{0k} + \nabla_k h'_{i0} - \nabla_i h'_{0k} + g_{ik} \nabla^m h'_{0m} \}.$$

Les substitutions et simplifications effectuées comme ci-dessus :

$$(\nabla^\rho \nabla_\rho + 2\lambda) h_{0i} = (\nabla^k \nabla_0 - \nabla_0 \nabla^k) h'_{ik} + (\nabla^0 \nabla_i - \nabla_i \nabla^0) h'_{00} + (\nabla^k \nabla_i - \nabla_i \nabla^k) h'_{0k}$$
$$= (\nabla^\mu \nabla_0 - \nabla_0 \nabla^\mu) h'_{i\mu} + (\nabla^\mu \nabla_i - \nabla_i \nabla^\mu) h'_{0\mu},$$

c'est-à-dire $(\Delta - 2\lambda)\ h_{0i} = 0$.

c. Le même calcul donne pour $(\nabla_\mu \nabla^\mu + 2\lambda) h_{ij}$ l'expression

$$(\nabla^\mu \nabla_j - \nabla_j \nabla^\mu) h_{\mu i} + (\nabla^\mu \nabla_i - \nabla_i \nabla^\mu) h_{\mu j}$$

et conduit encore à l'équation cherchée.

3. On aurait aussi bien pu prendre pour variables canoniques les $h_{\alpha\beta}$; on passe d'un jeu de variables à l'autre par une substitution linéaire de carré l'identité. Toutefois, les calculs auraient été moins simples. Ils s'appliquent, d'autre part à la théorie quasi euclidienne, en posant $R_{\alpha\beta\lambda\mu}= 0$, d'où $\lambda = 0$; on sait depuis longtemps (4) que dans ce cas les $h'^{\alpha\beta}$, écarts des densités métriques $\sqrt{g}\, g^{\alpha\beta}$ par rapport aux valeurs minkowskiennes, sont les variables les plus commodes.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) DIRAC, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 924.

(2) LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en relativité générale*, 1961.

(3) H. CHEVALIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1383.

(4) *Cf.*, par exemple, WENTZEL, *Quantentheorie der Wellenfelder*, 1943.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHRONOMÉTRIE. — *Étude d'un diapason parfait en seconde approximation.* Note (*) de M. **Claude Oudet**, transmise par M. Léopold Escande.

On précise qu'un diapason est d'autant plus parfait que sa quantité de mouvement et son moment cinétique sont nuls à un degré supérieur d'approximation. On détermine alors un diapason à lame de flexion parfait en seconde approximation et de réalisation aisée. Les qualités chronométriques obtenues vérifient bien cette théorie.

Le diapason en forme de U est connu depuis fort longtemps pour son très faible amortissement, et reste un oscillateur de choix dans la gamme des fréquences acoustiques. Il tire ses qualités du montage en opposition de deux lames de flexion surchargées ou non, de telle sorte que la réaction sur l'encastrement soit nulle et donc que l'ensemble puisse fonctionner quelle que soit la masse du support. En d'autres termes, la quantité de mouvement totale des deux lames est nulle. L'étymologie du mot diapason ne le rattachant en rien à la forme en U, il semblerait convenable d'appeler « diapason » tout type d'oscillateur mécanique dont la quantité de mouvement, et par extension le moment cinétique sont nuls. Le mode de contrainte mis en œuvre permet de préciser le type de diapason : de flexion, de torsion, de cisaillement, d'extension, à distribution radiale, etc.

On démontre aisément qu'un diapason composé de deux oscillateurs identiques ne peut présenter une quantité de mouvement rigoureusement nulle que si les centres de gravité de ces deux oscillateurs se déplacent sur une même droite. On démontre également que cette condition est suffisante pour annuler la perturbation de période due au champ de pesanteur.

Si les rayons de courbure des deux trajectoires ne sont pas infinis, le diapason peut sembler parfait aux amplitudes infiniment petites, mais la perturbation de période reste néanmoins finie. C'est justement le cas du diapason en U. Un diapason parfait en seconde approximation est tel qu'il garde cette propriété aux amplitudes non infiniment petites. Le problème pratique est donc de rechercher les formes d'oscillateurs qui fournissent des déplacements colinéaires de leurs centres de gravité. Nous en présentons une ci-après.

Soit un oscillateur constitué par deux lames déformables OA et OA′ planes et opposées; elles sont chargées à leurs extrémités par des lames indéformables AB et A′B′ dont les centres de gravité G et G′ sont ramenés à une distance déterminée de l'axe de symétrie Oz. La vibration se produit dans le plan xOy et la figure 1 montre l'allure de la déformée dynamique; les déformations sont donc symétriques par rapport au plan yOz et le point O est un nœud d'amplitude. Nous pouvons limiter le calcul à la seule partie droite du système. La lame déformable étant homogène et à

section constante S nous appliquons l'équation classique des vibrations transversales :

$$\frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \frac{\rho S}{EI}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0, \tag{1}$$

après avoir vérifié d'après les dimensions transversales de la lame que l'effet de l'inertie de rotation et celui du cisaillement sont bien négligeables. Nous cherchons une solution de la forme $y = Y(x)\,e^{i\omega t}$. En posant $\alpha^4 = (\rho S/EI)\,\omega^2$, l'équation (1) s'écrit $(d^4Y/dx^4) - \alpha^4 Y = 0$. D'où la solution générale

$$Y = A \operatorname{ch} \alpha x + B \operatorname{sh} \alpha x + C \cos \alpha x + D \sin \alpha x. \tag{2}$$

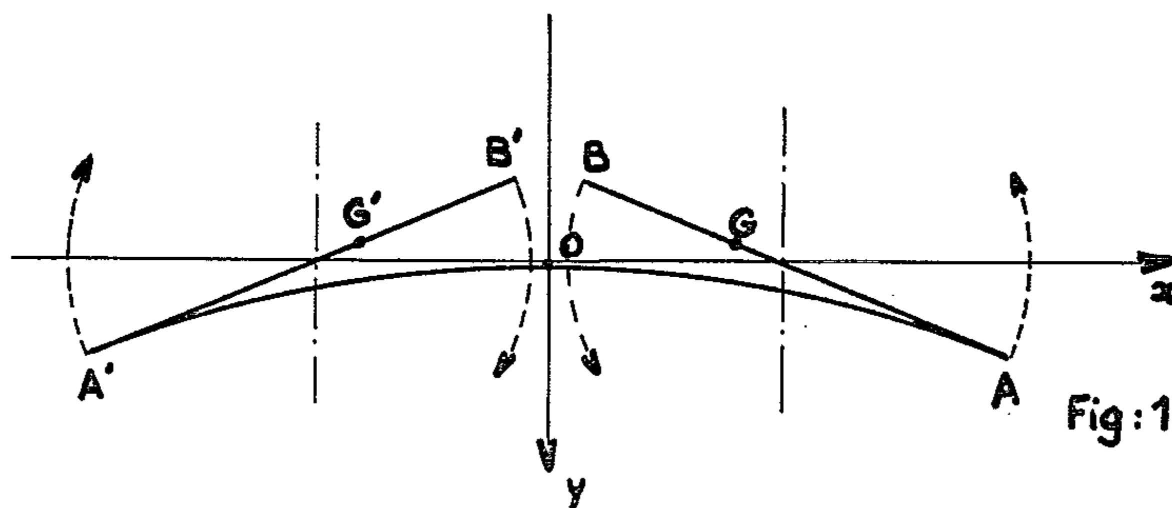


Fig : 1

Les conditions aux limites déterminant les coefficients s'écrivent :

Pour $x = 0$:

$$Y = 0, \qquad \frac{dY}{dx} = 0; \tag{3}$$

Pour $x = L$:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2Y}{dx^2} &= \nu\lambda L^2\alpha^4\left(L\nu\frac{dY}{dx} - Y\right) + \lambda k^2 L^3\alpha^4\frac{dY}{dx}, \\ \frac{d^3Y}{dx^3} &= \lambda L\alpha^4\left(L\nu\frac{dY}{dx} - Y\right); \end{aligned} \right. \tag{4}$$

λ étant le rapport des masses de la lame indéformable à la lame déformable, L la longueur de la lame déformable, u abscisse du centre de gravité de la surcharge étant mis sous la forme $u = L(1 - \nu)$, et k étant le rayon de giration de la surcharge par rapport à un axe Gz′ parallèle à Oz.

Écrivons que la réaction sur l'encastrement se réduit à chaque instant à une force dirigée suivant Ox et à un couple : il est clair que cette force et ce couple seront annulés par ceux provenant de la branche symétrique. Le déplacement du centre de gravité de l'ensemble des lames OA et AB se déplace donc sur Ox :

$$\frac{1}{L}\int_0^L Y\,dx - \lambda\left[L\nu\frac{dY}{dx} - Y\right]_{x=L} = 0. \tag{5}$$

Cette équation nous donne donc une relation entre λ et ν pour que le diapason soit correctement construit. La résolution de l'équation (1) compte tenu des conditions (3), (4), (5) nous fournit l'*équation aux fréquences :*

$$(6)\qquad r^2(\operatorname{ch}2r+\cos 2r-2)(\nu^2+k^2)-2r\nu(\operatorname{sh}2r+\sin 2r)+\operatorname{ch}2r-\cos 2r=0,$$

dans laquelle : $r=\alpha L$.

Pour une valeur particulière de k, on constate qu'il y a au plus une racine. La fréquence de la vibration transversale cherchée s'écrit, e étant l'épaisseur de la lame déformable :

$$(7)\qquad f=\frac{e}{4\pi L^2}\sqrt{\frac{E}{3\delta}}\,r^2.$$

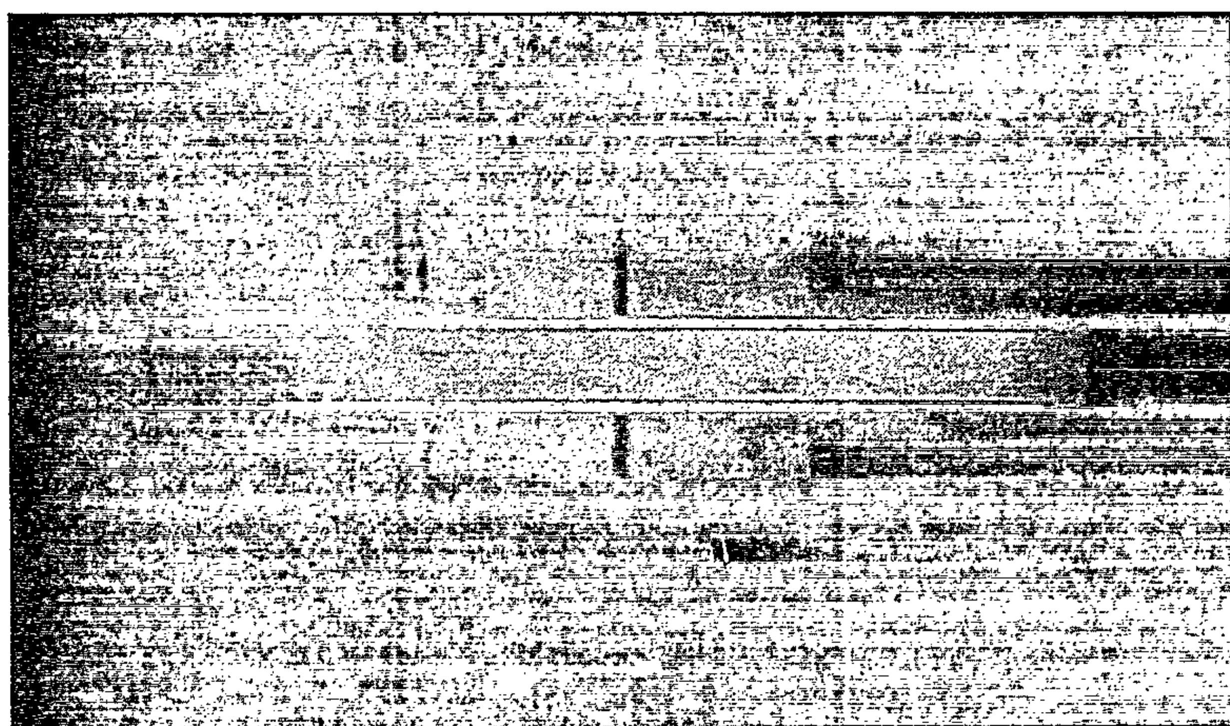


Fig. 2.

Le rapport de masse à réaliser est alors donné par la formule suivante :

$$(8)\qquad \lambda=\frac{(\operatorname{sh}r-\sin r)}{r^2\nu(\operatorname{sh}r+\sin r)-r(\operatorname{ch}r-\cos r)}.$$

Les équations (6) et (8) résolvent entièrement le problème. Toutefois les calculs pratiques étant extrêmement longs, nous avons fait établir des tables par une machine à calculer numérique.

Il est intéressant de fixer le diapason ainsi obtenu, non pas suivant l'axe de symétrie Oz, mais par les nœuds de rotation des surcharges; en effet, cette fixation introduit toujours des contraintes qu'il est préférable de ne pas appliquer à la lame déformable. Par ailleurs, l'existence de deux nœuds facilite le montage. Leur abscisse, respectivement + et — s est donnée par l'expression suivante :

$$(9)\qquad \frac{s}{L}=1-\frac{\operatorname{ch}r-\cos r}{r(\operatorname{sh}r+\sin r)}.$$

Il est à noter que l'utilisation d'une seule branche de l'oscillateur encastrée en O conduit à des propriétés très voisines du classique diapason en U.

Les résultats pratiques obtenus avec le petit diapason montré sur la figure 2 confirment les calculs : la surtension est de 11 900 dans l'air et de 28 000 dans le vide; la marche aux positions n'a pu être décelée sur des mesures en 100 s au compteur électronique.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(Laboratoire de Mécanique appliquée, Faculté des Sciences de Besançon, 41, avenue Villarceau, Besançon.)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les correspondances entre courants de résorption et spectres de relaxation lente de certaines substances macromoléculaires.* Note (*) de MM. **Philippe Leturcq** et **Henri Martinot**, transmise par M. Léopold Escande.

L'analyse des courants de résorption aux temps longs des substances macromoléculaires dont les phénomènes de polarisation lente satisfont aux équations de Cole et Cole, permet de déterminer les principaux paramètres de leur spectre de relaxation lente. La méthode proposée est appliquée aux cas de la gomme laque et du méthyl-phényl-polysiloxane.

Les réponses indicielle et fréquentielle d'un condensateur dont le diélectrique est constitué par le matériau étudié, reflets des mêmes mécanismes de polarisation et liées par la transformation de Fourier, doivent théoriquement fournir les mêmes informations sur les propriétés diélectriques de ce matériau. En pratique, alors que l'analyse fréquentielle présente ces informations sous la forme, claire et directement exploitable, d'un spectre de relaxation, l'analyse indicielle les présente sous une forme qu'on pourrait qualifier de « synthétique ». En l'absence de représentation mathématique réellement valable permettant d'associer certains paramètres du courant de résorption à des propriétés physiques du matériau, il est alors difficile d'obtenir par cette voie des résultats concrets. Cependant, en ce qui concerne les phénomènes de polarisation lente pour lesquels, malgré les possibilités qu'offrent les techniques nouvelles de mesure aux très basses fréquences [1], le relevé de courants de résorption reste un moyen d'investigation largement utilisé, la difficulté que nous venons de mentionner peut être levée dans de nombreux cas.

En effet, pour de nombreuses substances macromoléculaires le spectre de relaxation aux très basses fréquences peut être représenté par l'équation de Cole et Cole [2] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}},$$

dans laquelle ε_s et ε_∞ sont les valeurs limites extrapolées, aux fréquences nulle et infinie respectivement, de la dispersion de la constante diélectrique ε, τ_0 une constante homogène à un temps et α un coefficient de valeur comprise entre 0 et 1. Tracé dans le plan complexe, ce spectre est un arc de cercle centré au-dessous de l'axe réel. Cette représentation a le mérite de bien mettre en évidence les paramètres essentiels de la dispersion étudiée (*fig.* 1).

L'application de la transformation de Fourier fournit alors l'expression du courant de résorption $i_r(t)$ d'une éprouvette du matériau, rapporté à

l'unité de capacité géométrique et à l'unité de tension :

$$i_r(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_0}\left[(1-\alpha)\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\alpha}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}n}{\Gamma[1+n(1-\alpha)]}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{(n-1)(1-\alpha)}\right].$$

Cette expression est d'un emploi peu commode mais des tables de valeurs de la fonction entre crochets $F(t/\tau_0, \alpha)$ ont été calculées pour différentes valeurs de α. Tracé en coordonnées logarithmiques le relevé de ce courant a pour pentes limites $-\alpha$ pour $t \ll \tau_0$ et $-(2-\alpha)$ pour $t \gg \tau_0$ (*fig.* 2).

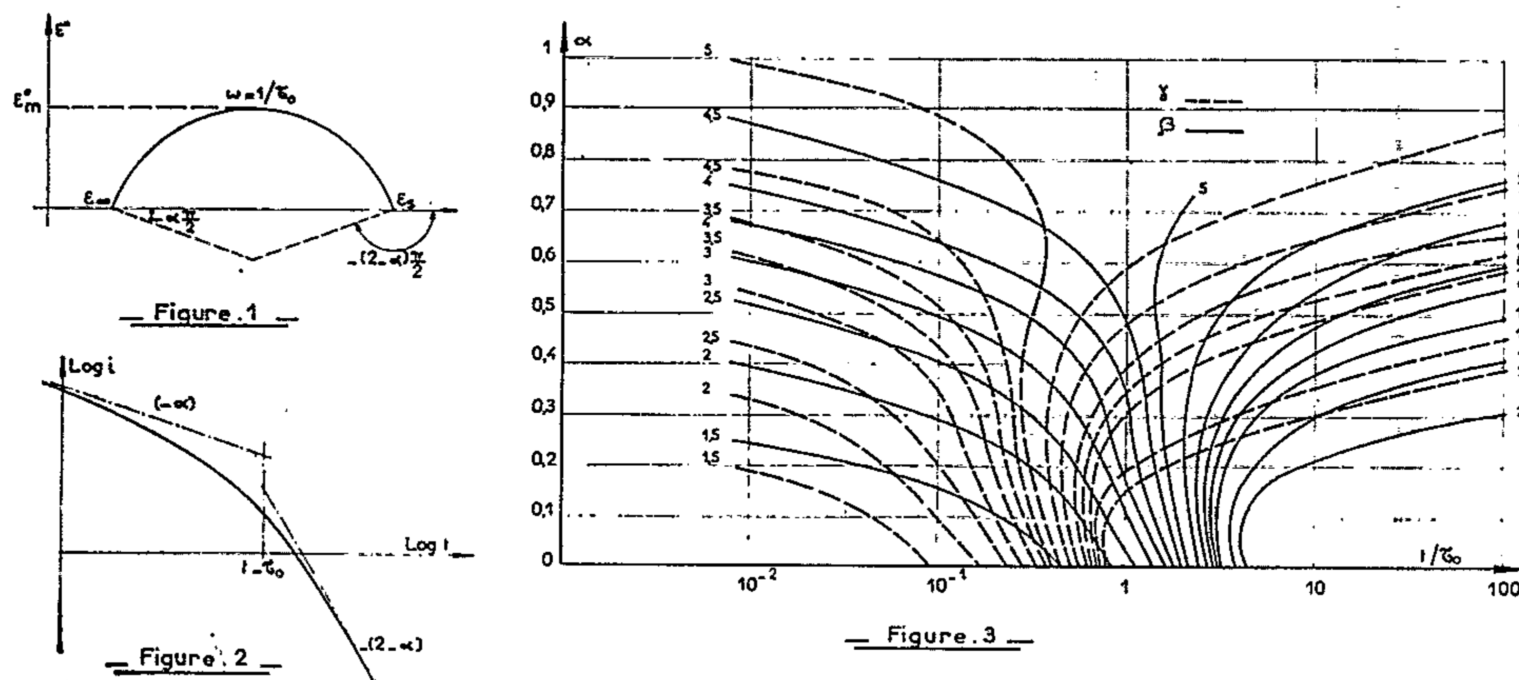


Fig. 1 et 2. — Spectre de relaxation et courant de résorption d'après R. H. Cole et K. S. Cole.

Fig. 3. — Abaque pour la détermination des paramètres α et τ_0 ($\beta = i_2/i_1$, $\gamma = i_1/i_3$).

Dans ces conditions, il est possible de déterminer les paramètres α, τ_0, $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, ε''_m à partir d'un enregistrement de courant de résorption. En effet, α et τ_0 sont les solutions d'un système de deux équations à deux inconnues, par exemple :

$$\frac{F\left(\frac{t_2}{\tau_0}, \alpha\right)}{F\left(\frac{t_1}{\tau_0}, \alpha\right)} = \frac{i_2}{i_1} \quad \text{et} \quad \frac{F\left(\frac{t_1}{\tau_0}, \alpha\right)}{F\left(\frac{t_3}{\tau_0}, \alpha\right)} = \frac{i_1}{i_3},$$

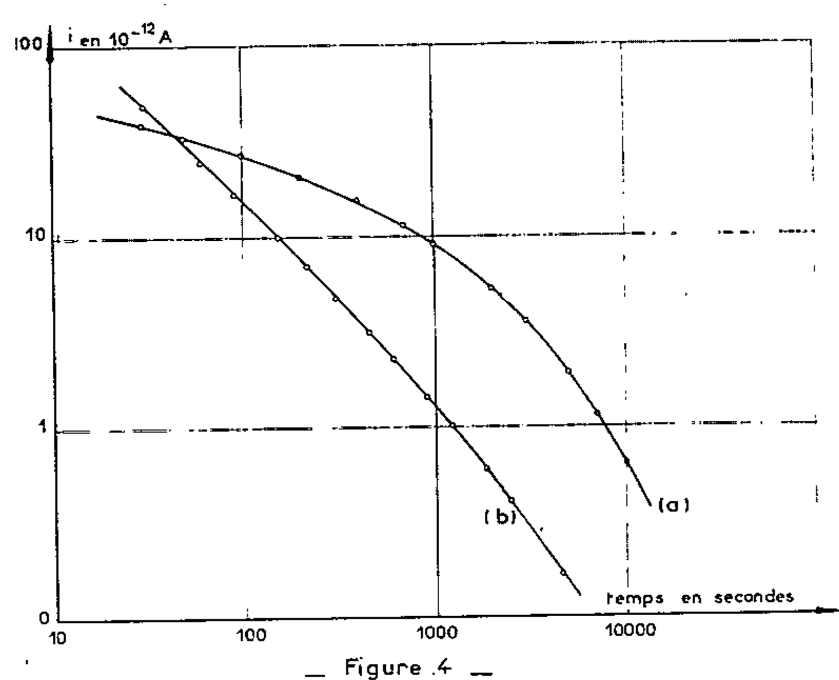
où i_1, i_2, i_3 représentent trois courants relevés sur l'enregistrement aux instants t_1, t_2, t_3 respectivement. Une solution formelle ne peut être envisagée en raison de la complexité de ces équations et nous avons eu recours à une méthode graphique : si l'on convient de choisir les temps t_2 et t_3 tels que $t_2 = kt_1$ et $t_3 = k't_1$, k et k' étant deux constantes, il est aisé, à partir des tables de valeurs de la fonction $F(t/\tau_0, \alpha)$, de tracer, dans des axes de coordonnées $(\alpha, t_1/\tau_0)$ les courbes représentatives des deux équations ci-dessus. Leur intersection définit de manière unique les paramètres α et τ_0 de la dispersion responsable du courant de résorption enregistré. On peut systématiser le procédé en dressant un abaque donnant ces courbes pour différentes valeurs des rapports $\beta = i_2/i_1$ et $\gamma = i_1/i_3$ et pour des

valeurs k et k' données. La figure 3 montre un exemple d'abaque tracé pour $k = 0,2$ et $k' = 5$, c'est-à-dire qu'on a choisi $\log t_1 = (\log t_2 + \log t_3)/2$, l'intervalle $t_3 - t_2$ couvrant un peu plus d'une décade de temps.

Une fois α et τ_0 déterminés, pour obtenir $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ il suffit d'écrire que, au temps t_1 par exemple,

$$\frac{i_1}{C_0 V} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_0} F\left(\frac{t_1}{\tau_0}, \alpha\right),$$

expression dans laquelle C_0 représente la capacité géométrique et V la tension de charge de l'éprouvette.



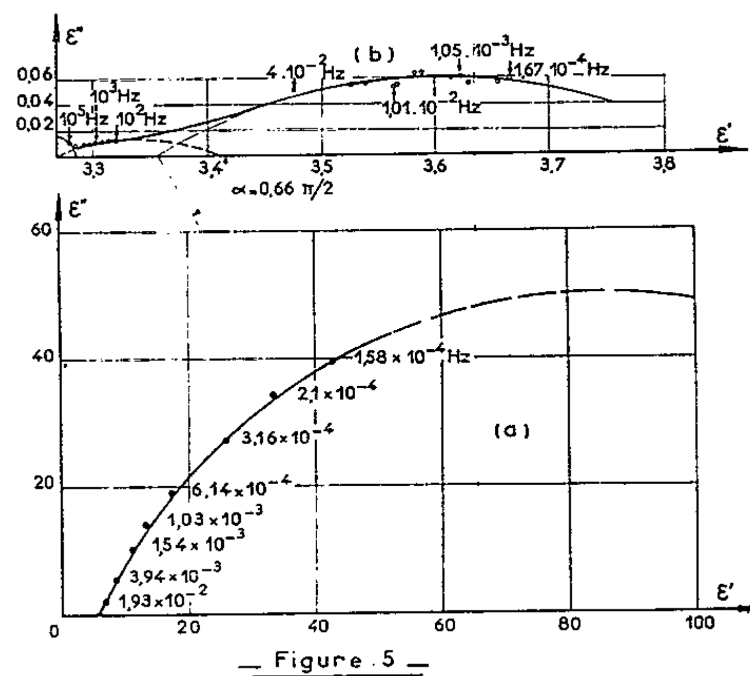


Fig. 4 *a* et 4 *b*. — Courants de résorption d'éprouvettes de gomme laque et de méthyl-phényl-polysiloxane.

Fig. 5 *a* et 5 *b*. — Spectres de relaxation aux très basses fréquences de la gomme laque et du méthyl-phényl-polysiloxane.

Quant au paramètre ε''_m il est aisé de voir qu'il est relié aux autres paramètres de la dispersion par

$$\varepsilon''_m = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \; \frac{1 - \sin\frac{\alpha\pi}{2}}{\cos\frac{\alpha\pi}{2}}.$$

Cas de la gomme laque. — La figure 4 *a* montre les variations en coordonnées logarithmiques du courant de résorption enregistré sur une éprouvette de capacité géométrique $C_0 = 15,8$ pF après charge complète sous une tension $V = 24$ V. Aux instants $t_1 = 1000$ s, $t_2 = kt_1 = 200$ s, $t_3 = k't_1 = 5000$ s, on relève respectivement des amplitudes

$$i_1 = 9,1.10^{-12}\,\text{A}, \qquad i_2 = 20,5.10^{-12}\,\text{A}, \qquad i_3 = 1,9.10^{-12}\,\text{A}.$$

On en déduit $\beta = 2,25$, $\gamma = 4,79$. Nous reportant à l'abaque de la figure 3, l'intersection des courbes relatives à ces valeurs de β et γ nous donne $\alpha = 0,26$ et $t_1/\tau_0 = 0,285$, valeurs pour lesquelles $F(t/\tau_0, \alpha) = 0,67$. D'où l'on tire comme indiqué plus haut, les paramètres

$$\tau_0 = 3\,500\ \text{s}, \qquad \alpha = 0,26, \qquad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 126, \qquad \varepsilon''_m = 41,5.$$

Le tracé direct du spectre de relaxation de la même éprouvette de gomme laque aux très basses fréquences corrobore de manière très satisfaisante ces résultats. Par extrapolation de l'arc de cercle obtenu dans la gamme des fréquences 10^{-1}-10^{-4} Hz ([1]) (*fig.* 5 *a*) on trouve en effet,

$$\tau_0 = 2\,670\ \text{s},\qquad \alpha = 0{,}27,\qquad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 150,\qquad \varepsilon''_m = 50.$$

Cas du méthyl-phényl-polysiloxane. — Sur une éprouvette de capacité géométrique $C_0 = 45$ pF, préalablement chargée sous une tension $V = 925$ V (*fig.* 4 *b*), on relève aux instants $t_1 = 200$ s, $t_2 = 40$ s, $t_3 = 1000$ s, des courants $i_1 = 7{,}4 \cdot 10^{-12}$ A, $i_2 = 36 \cdot 10^{-12}$ A, $i_3 = 1{,}25 \cdot 10^{-12}$ A respectivement. On trouve

$$\tau_0 = 155\ \text{s},\qquad \alpha = 0{,}67,\qquad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 0{,}43,\qquad \varepsilon''_m = 0{,}057,$$

la valeur de $F(t/\tau_0, \alpha)$ pour $t_1 = 200$ s étant $6{,}4 \cdot 10^{-2}$.

Le tracé du spectre de relaxation ([3]) (*fig.* 5 *b*) à partir de mesures de permittivité dans une large gamme de fréquences (10^{-4} Hz, 10^{5} Hz) fait apparaître le recouvrement de deux dispersions. L'extrapolation de l'arc de cercle relatif à la dispersion principale dans la gamme des très basses fréquences permet de déduire les valeurs

$$\tau_0 = 95\ \text{s},\qquad \alpha = 0{,}66,\qquad \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 0{,}485,\qquad \varepsilon''_m = 0{,}066.$$

La dispersion est particulièrement faible mais la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes est tout à fait satisfaisante.

Ainsi, lorsque les spectres de relaxation aux très basses fréquences des substances macromoléculaires sont des spectres de Cole et Cole, l'analyse rationnelle des courants de résorption permet d'aboutir très rapidement à la connaissance des paramètres de ces spectres. L'étude expérimentale des phénomènes de polarisation lente par des méthodes indicielles reprend donc, dans ce cas, un intérêt certain, intérêt qui doit leur permettre de subsister concurremment avec les méthodes d'investigation aux très basses fréquences récemment mises au point.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) H. Martinot, *Thèse*, Toulouse, 1963.

(2) R. H. Cole et K. S. Cole, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 98-105.

(3) Ph. Leturcq, *Thèse*, Toulouse, 1964.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de la capacité apparente d'une jonction bloquée sous l'effet d'une tension alternative.* Note (*) de MM. **Pierre Frandon** et **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Léopold Escande.

Calcul de la capacité apparente d'une jonction soumise à une tension alternative en fonction de la polarisation continue appliquée. Expression approchée conduisant à un abaque linéaire.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons défini la loi de variation de la capacité apparente d'une jonction polarisée par une tension continue en fonction de la tension alternative appliquée, par la formule

$$\frac{C_m}{C_b} = 1 + \sum_{p=1} \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+2p-1)}{(2.4.6\ldots 2p)^2}\left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p},$$

avec

C_m, capacité apparente de la jonction polarisée, sous l'effet de la tension alternative appliquée;

C_b, capacité statique de la jonction soumise à V_b;

Φ, hauteur de la barrière de potentiel;

V_b, tension continue, inférieure à Φ, comptée positivement si la jonction est polarisée dans le sens direct;

$V_0 = \Phi - V_b$;

V_e, amplitude crête de la tension alternative sinusoïdale appliquée;

α, nombre positif inférieur à l'unité.

Nous nous proposons maintenant de définir C_m en fonction de la tension continue V_b lorsque la tension alternative conserve une amplitude V_e donnée, ce qui nous permettra ultérieurement d'étudier le phénomène d'autopolarisation.

Dans ce but, nous définissons une autre forme de C_m en écrivant que cette capacité est la valeur moyenne sur une période de la capacité dynamique instantanée

$$C = C_0 \Phi^\alpha [\Phi - (V_b + V_e \cos\omega t)]^{-\alpha},$$

où C_0 est la capacité de la jonction non polarisée.

Donc

$$C_m = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} C_0 \Phi^\alpha [\Phi - (V_b + V_e \cos\omega t)]^{-\alpha}\, d(\omega t),$$

soit encore

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(1 - \frac{V_e}{\Phi - V_b}\cos\omega t\right)^{-\alpha} d(\omega t).$$

Nous avons démontré, dans le cas d'une jonction abrupte ($\alpha = 0,5$) que

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{V_e}{\Phi - V_b}}} \mathbf{F}(\varphi),$$

expression dans laquelle :

$$\mathbf{F}(\varphi) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \sin^2\varphi \sin^2\theta}}$$

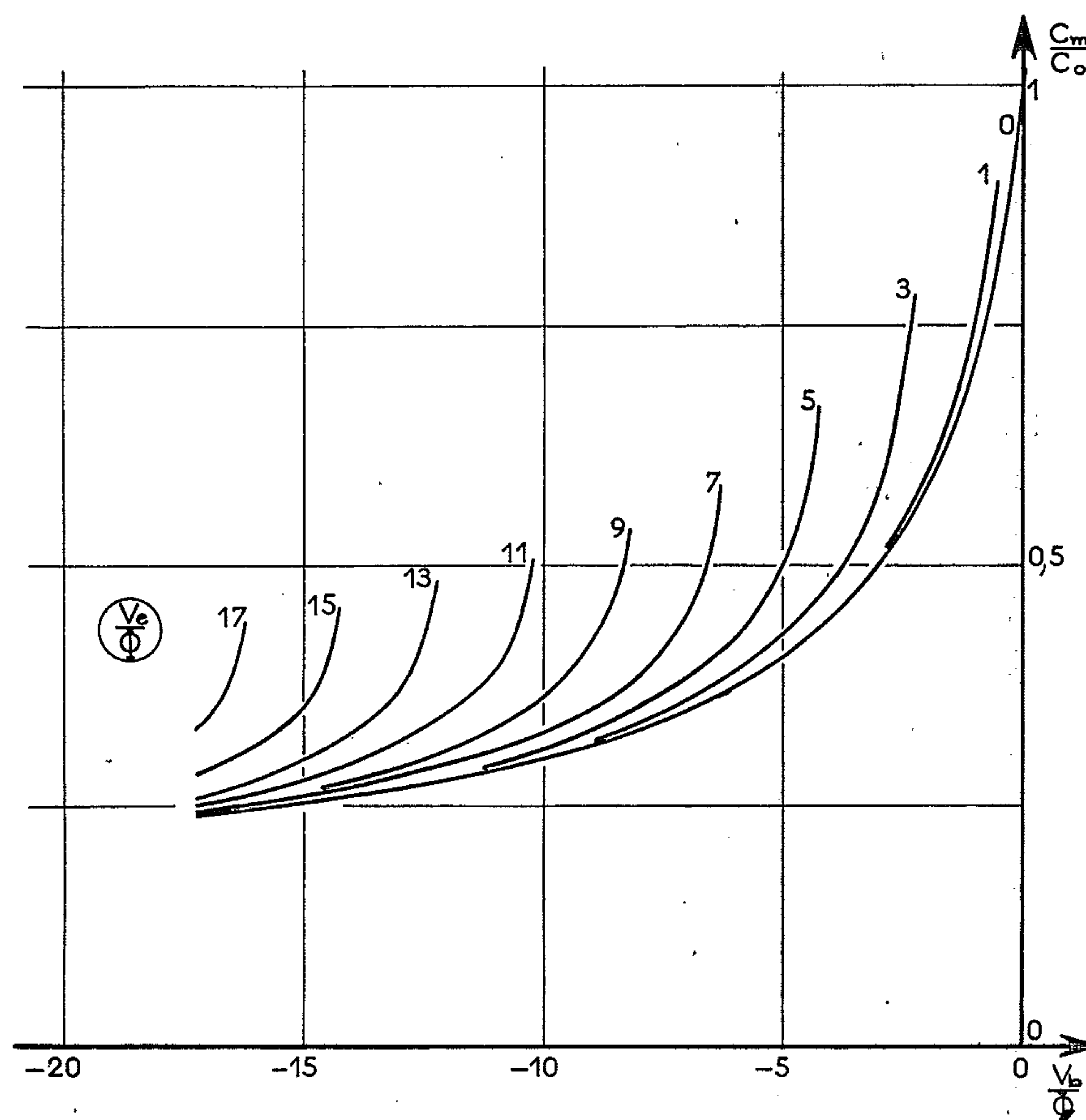


Fig. 1.

est la première intégrale elliptique complète, d'argument

$$\varphi = \arcsin \sqrt{\frac{2\,V_e}{\Phi + V_e - V_b}}.$$

En utilisant les grandeurs réduites suivantes :

$$c_b = \frac{C_b}{C_0}, \qquad c_m = \frac{C_m}{C_0}, \qquad v_b = \frac{V_b}{\Phi} \qquad \text{et} \qquad v_e = \frac{V_e}{\Phi},$$

il vient

$$c_b = \frac{1}{\sqrt{1 - v_b}},$$

d'où

$$c_m = \frac{2}{\pi}\,\frac{1}{\sqrt{1 + v_e - v_b}}\,\mathbf{F}\left(\arcsin\sqrt{\frac{2v_e}{1 + v_e - v_b}}\right).$$

La figure 1 représente le faisceau de courbes construit point par point à l'aide de cette dernière expression.

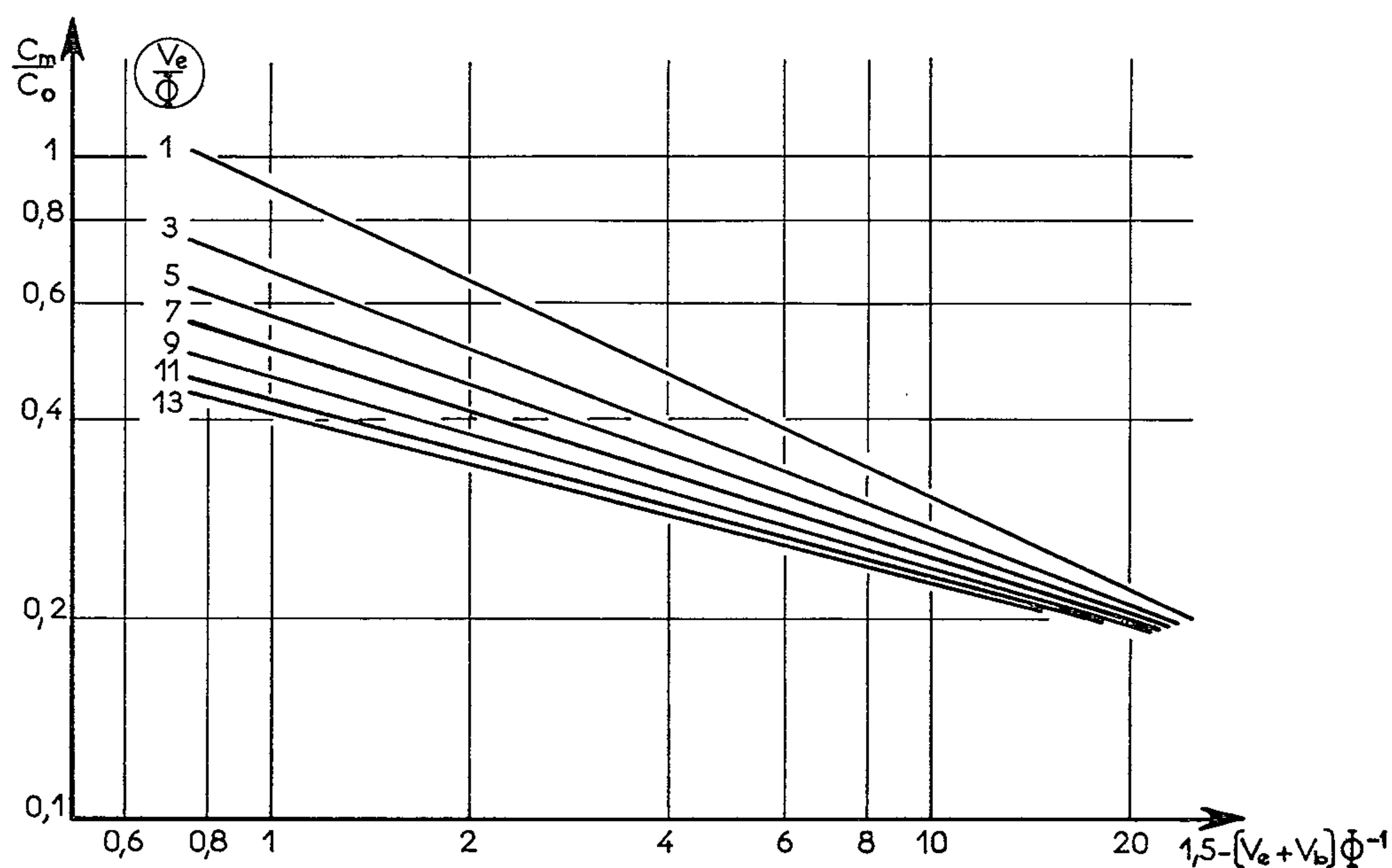


Fig. 2.

Sachant que $\mathbf{F}(\pi/2) = \infty$, nous voyons que $c_m \to \infty$ pour $2v_e/(1 + v_e - v_b) \to 1$, donc pour v_b tendant vers $(1 - v_e)$. Ainsi, à chaque valeur de V_e est associée une pseudo-barrière de potentiel Φ_m définie par

$$\Phi_m = \Phi - V_e.$$

En utilisant des coordonnées logarithmiques et un changement de variable, nous sommes arrivés à linéariser avec une excellente approximation une portion du faisceau de courbes de la figure 1.

La figure 2 représente ce nouveau faisceau convergeant de droites à v_e constant, d'équation

$$c_m = 0,16\left[\frac{40}{1,5 - (v_b + v_e)}\right]^{\alpha_m(v_e)}$$

et de pente, fonction exclusive de v_e :

$$\alpha_m(v_e) = 0,5 - 4.10^{-2}v_e + 1,75.10^{-3}v_e^2.$$

Cette représentation, approchée à 5 % près, n'est valable que dans le domaine :

$$1 \leqq v_e \leqq 13,$$
$$v_b + v_e \leqq 0,75,$$

ce qui exclut les valeurs positives de V_b.

Dans le cas particulier de l'autopolarisation, où V_b est obtenue par détection de V_e, cette condition est automatiquement satisfaite.

(*) Séance du 25 mai 1964.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1749.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Utilisation de la méthode des perturbations pour l'étude des structures accélératrices aux fréquences basses.* Note (*) de M. **Daniel Boussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des perturbations est une méthode de choix pour la détermination des champs dans une structure hyperfréquence. Son domaine d'emploi essentiel réside dans la mesure des champs des systèmes d'accélérateurs de particules [1]. Toutefois, dans le cas des accélérateurs pour ions lourds, et particulièrement pour une machine du type « Sloan et Lawrence » où les coefficients de surtension sont relativement faibles, la technique classique (perturbation par billes diélectriques ou métalliques) s'applique moins bien. En effet, le décalage de fréquence obtenu est faible, relativement à la largeur de bande du circuit résonnant. D'autre part, une grandeur intéressante dans ce type de structure est l'amplitude de la tension dans chaque coupure, qui, par la méthode classique doit être obtenue par intégration du champ. La méthode proposée ici fournit directement la répartition des tensions, même pour des circuits à surtension relativement faible.

Principe. — La structure est considérée comme formant un quadripôle purement réactif, dont la matrice de transfert, à la fréquence d'antirésonance f_0 s'écrit :

$$\begin{vmatrix} v_1 \\ i_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} v_{11} \\ i_1 \end{vmatrix}, \qquad \text{avec} \quad \text{dét}\,|a_{ij}| = 1.$$

Les bornes de sortie du quadripôle sont les points entre lesquels on désire mesurer la tension. Les bornes d'entrée sont celles où se constate l'antirésonance, traduite par la condition $i = 0$ (*fig.* 1).

Les conditions de la figure 1 *a* permettent d'écrire :

$$a_{21} = 0 \qquad \text{et} \qquad v_2 = a_{11} v_1.$$

Perturbons maintenant la structure par l'admittance purement réactive A_1 placée au point de mesure (*fig.* 1 *b*); il faut placer à l'entrée l'admittance Y_1 pour retrouver l'antirésonance à la même fréquence f_0. Si l'on répète cette opération avec l'admittance A_2 différente de A_1, un calcul simple montre que l'élément a_{11} de la matrice s'exprime au moyen de grandeurs facilement mesurables :

$$(a_{11})^2 = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 - Y_2}\left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2}\right).$$

Lorsqu'on déplace les bornes de mesure, on a un nouveau quadripôle, donc une nouvelle valeur de a_{11}. En choisissant, par exemple v_1 comme

tension de référence, on obtiendra les tensions v_2 correspondant aux différents points de mesure au moyen de la relation $v_2 = a_{11} v_1$. Il suffira donc de laisser les éléments A_1 et A_2 constants et de mesurer les admittances Y_1 et Y_2. Remarquons que les coefficients a_{11} sont toujours réels : toutes les tensions sont en phase.

Dans le cas où l'une des admittances, A_1 par exemple est très petite devant A_2, Y_1 est également très petite devant Y_2, et par suite :

$$(a_{11})^2 = -\frac{Y_1}{A_1}.$$

Ce dernier résultat, obtenu pour une petite perturbation pouvait être déduit directement de la théorie classique.

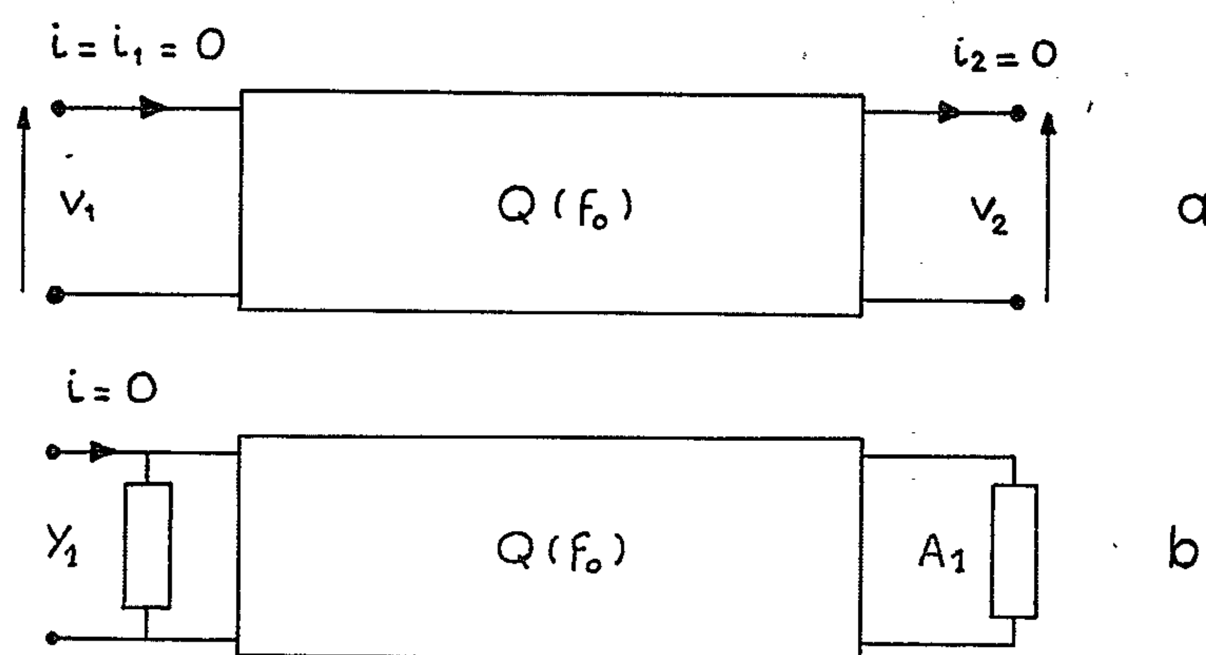


Fig. 1.

Les expressions obtenues ainsi sont valables pour des éléments purement réactifs. Pour des circuits faiblement dissipatifs, la fréquence de résonance peut être très légèrement décalée. Toutefois, il est toujours possible de rendre cette erreur négligeable en choisissant des perturbations suffisantes.

Dispositif expérimental. — La ligne à étudier (accélérateur « Sloan et Lawrence ») est connectée à un circuit oscillant dont le condensateur est réglable. L'ensemble constitue le quadripôle Q, et les variations de la capacité d'accord réalisent des admittances Y_1 et Y_2 aisément mesurables. On mesure la tension dans chaque coupure de l'accélérateur en prenant comme bornes de sortie du quadripôle deux tubes de glissement successifs. La bobine du circuit oscillant est couplée à un générateur H. F. de fréquence fixe et de puissance suffisante. Nous avons utilisé en l'occurence un auto-oscillateur « grid dip » synchronisé par induction mutuelle au moyen d'un générateur H. F. à faible niveau, mais de fréquence bien stable.

Pour mettre en évidence la résonance, la capacité d'accord est modulée faiblement par une diode à capacité variable. La détection aux bornes

du circuit oscillant permet alors de visualiser sur l'écran d'un oscilloscope le sommet de la courbe de résonance. Cette méthode est beaucoup plus précise que le pointé d'un maximum, car elle se ramène en fait à une méthode de zéro : on cherche à obtenir sur l'écran de l'oscilloscope une portion de parabole symétrique.

Les perturbations sont constituées par des capacités de valeur théoriquement quelconque. Toutefois, la course limitée du condensateur variable d'une part, les capacités parasites d'autre part, limitent le choix. Les valeurs 3 et 6 pF forment un compromis convenable.

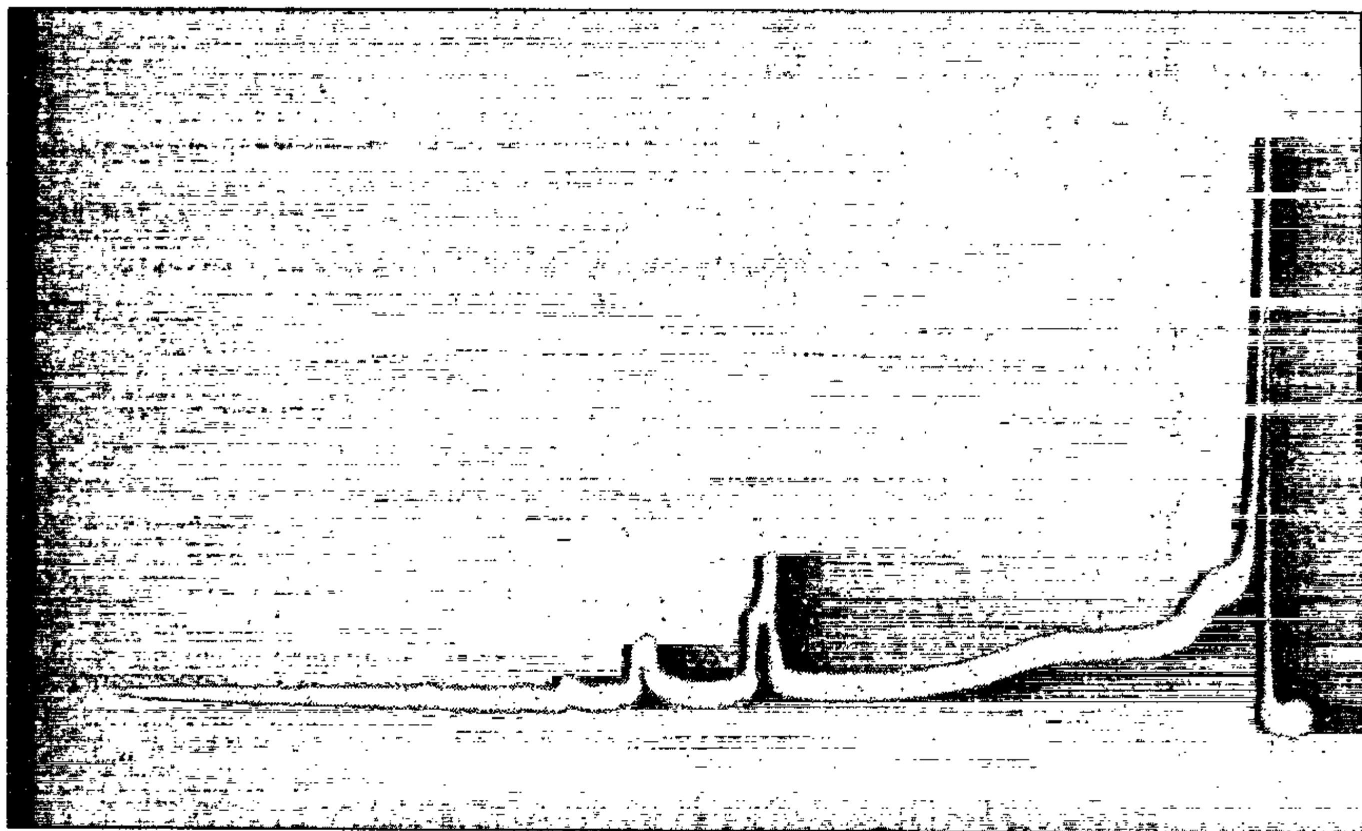


Fig. 2.

Les mesures faites sur un tronçon de ligne bifilaire en circuit ouvert à $f_0 = 20$ MHz ont permis de tester la méthode. La concordance entre valeurs théoriques et résultats expérimentaux est vérifiée à la précision des mesures.

Précision des mesures. — Les causes d'erreur sur la détermination des éléments a_{11} proviennent, d'une part des erreurs de mesure des admittances A_1 et A_2, d'autre part de l'imprécision sur la valeur des condensateurs de perturbation, valeur qui, du fait des capacités parasites peut varier selon la position du point de mesure. Sur notre montage et sans précautions particulières, nous obtenons pour la première cause d'erreur :

$$\frac{d(a_{11})}{a_{11}} \cong \frac{dY}{Y} \cong \frac{1}{100}.$$

Les admittances A_1 et A_2, modifiées par l'admittance parasite ε fournissent la seconde contribution :

$$\frac{d(a_{11})}{a_{11}} = \frac{1}{2}\varepsilon\frac{A_1 + A_2}{A_1 A_2}.$$

L'ordre de grandeur de ε est obtenu en perturbant uniquement par la capacité parasite des connexions. On obtient $d(a_{11})/a_{11} = 1$ à 2 %. Sans précautions spéciales, il est donc possible d'obtenir une bonne précision dans la mesure relative de tensions sur des circuits à la résonance.

Application à l'accélérateur. — Au cours de la construction d'un petit accélérateur « Sloan et Lawrence », nous avions réalisé une structure pour laquelle la loi d'accroissement de la longueur des tubes de glissement supposait que l'amplitude de la tension était la même dans chaque coupure. Cette condition n'étant pas réalisée, le spectre d'énergie présentait, à côté du pic correspondant à l'énergie nominale un grand nombre de raies d'énergies plus faibles (2). Nous avons donc cherché à construire une structure dans laquelle l'accroissement des longueurs des tubes corresponde bien à la répartition voulue des tensions. Le système utilisé comporte des tubes de glissement de longueur et de position réglables. Les dimensions définitives ont été obtenues par approximations successives en utilisant la méthode précédente pour mesurer la répartition des tensions, et un calculateur numérique pour déterminer les longueurs des tubes. Le processus est le suivant : choix d'une certaine répartition de tension, calcul des longueurs, construction de la structure correspondante, puis mesure de la nouvelle répartition et ainsi de suite.

Les expériences effectuées avec cet accélérateur montrent maintenant un spectre d'énergie correct (la raie correspondant à l'énergie maximale est nettement prépondérante) et une augmentation notable du courant de sortie (*fig.* 2).

(*) Séance du 25 mai 1965.

(1) L. C. Maier et J. C. Slater, *J. A. P.*, V, 23, no 1, janvier 1952, p. 68-77 et 78-83.

(2) D. Boussard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 96.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Pertes d'énergie subies par des ions rapides* (80 keV) *de gaz rares après collision avec des atomes de gaz rares* (*hélium et néon*). Note (*) de MM. **Michel Barat**, **Jacques Baudon** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

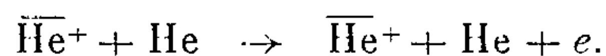
Un analyseur de vitesse à haute résolution, décrit précédemment ([1]), permet d'étudier les pertes discrètes d'énergie subies par des ions traversant des cibles gazeuses et diffusés sous angle nul. Les premières expériences ont été effectuées avec un faisceau de protons traversant divers gaz ([2]). Divers perfectionnements, en particulier le remplacement de la source haute fréquence par une source « PIG » à faible tension d'arc ([3]), ont amélioré la résolution ($\Delta E = 4$ eV au lieu de 8 eV), et augmenté le courant utile dans les expériences. Nous avons porté notre effort sur l'étude des collisions d'ions et d'atomes de gaz rares, à cause de leur structure particulièrement simple. Nous envisagerons successivement les cas suivants : collision d'ions rapides He^+, Ne^+, A^+ sur les gaz rares He, Ne, A, Kr, Xe.

Les pertes d'énergie observées sont dues à des chocs élastiques et inélastiques. On peut montrer ([4]) que, dans les conditions expérimentales choisies (angle de diffusion nul), les pertes élastiques n'interviennent pas. Les collisions inélastiques correspondent à des excitations ou des ionisations; les phénomènes d'échange de charges n'interviennent pas dans ce mode opératoire. L'intervalle entre deux niveaux successifs d'excitation est, en général, inférieur à 2 eV : on observe seulement l'ensemble des niveaux d'excitation, qui s'étend jusqu'au niveau de première ionisation.

Cible hélium. — *a.* He^+ *sur* He. — On remarque d'abord un premier pic $\Delta E = 20$ eV, correspondant à la première excitation de l'atome He.

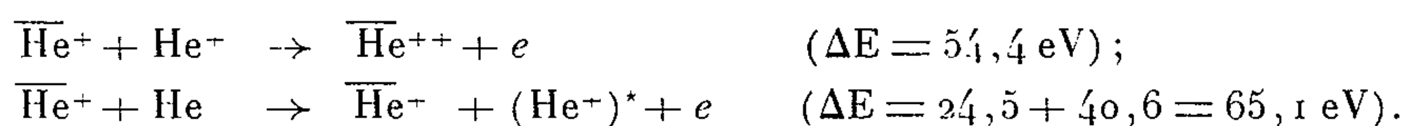
Les autres excitations — sans doute présentes — sont dissimulées par le manque de résolution.

La courbe présente ensuite un maximum important, débutant vers 23 eV correspondant à l'ionisation



$$\overline{He}^+ + He \rightarrow \overline{He}^+ + He^+ + e.$$

Un deuxième maximum diffus, s'étendant à partir de 53 eV jusqu'à environ 70 eV, peut correspondre à deux réactions :

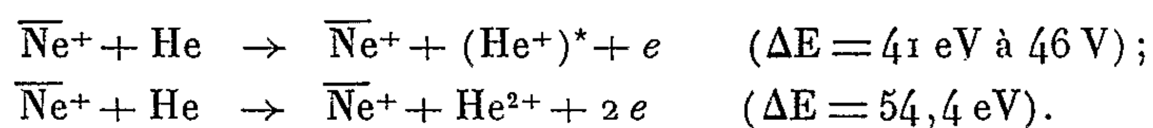


$$\overline{He}^+ + He^+ \rightarrow \overline{He}^{++} + e \qquad (\Delta E = 54{,}4 \text{ eV});$$
$$\overline{He}^+ + He \rightarrow \overline{He}^+ + (He^+)^* + e \qquad (\Delta E = 24{,}5 + 40{,}6 = 65{,}1 \text{ eV}).$$

b. Ne^+ *sur* He. — La première perte $\Delta E = 13$ eV, est très nette mais inexplicable (elle est aussi présente dans le cas des collisions d'ions Ne^+ sur le néon).

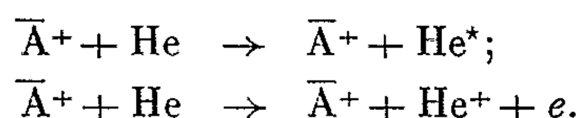
Un maximum important, entre 21 et 34 eV, correspond à l'excitation et ionisation de He.

Enfin une bande diffuse centrée sur $\Delta E = 44,5$ eV, peut représenter à la fois les deux réactions [5] :



$$\overline{Ne}^+ + He \rightarrow \overline{Ne}^+ + (He^+)^* + e \qquad (\Delta E = 41 \text{ eV à } 46 \text{ V});$$
$$\overline{Ne}^+ + He \rightarrow \overline{Ne}^+ + He^{2+} + 2e \qquad (\Delta E = 54,4 \text{ eV}).$$

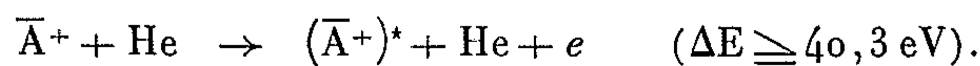
c. A^+ *sur* He. — On retrouve la bande principale, allant de 19,5 à 25 eV, représentant les réactions



$$\overline{A}^+ + He \rightarrow \overline{A}^+ + He^*;$$
$$\overline{A}^+ + He \rightarrow \overline{A}^+ + He^+ + e.$$

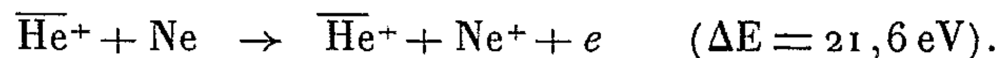
Dans ce cas, la courbe décroît très rapidement pour $\Delta E > 25$ eV contrairement aux cas précédents.

Enfin un pic se situant approximativement à $\Delta E = 40$ eV correspond à la réaction



$$\overline{A}^+ + He \rightarrow (\overline{A}^+)^* + He + e \qquad (\Delta E \geqq 40,3 \text{ eV}).$$

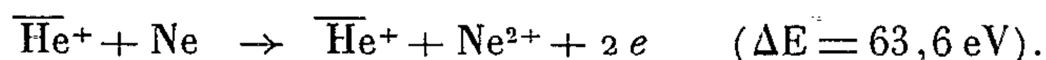
CIBLE NÉON. — *a*. He^+ *sur* Ne. — On observe une première perte à $\Delta E = 21$ eV, correspondant à l'ionisation



$$\overline{He}^+ + Ne \rightarrow \overline{He}^+ + Ne^+ + e \qquad (\Delta E = 21,6 \text{ eV}).$$

On trouve ensuite un pic important, commençant à la valeur précédente, continuant la même réaction, et s'étendant jusqu'à 40 eV environ, avec un maximum assez net vers 32 eV. On ne peut l'expliquer par aucune autre réaction simple.

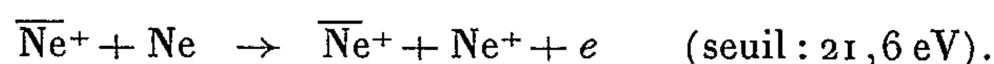
On remarque un maximum net à 62 eV qui, lorsque la pression de Ne augmente, devient une bande s'étendant de 62 à 95 eV. La réaction correspondante semble être la suivante :



$$\overline{He}^+ + Ne \rightarrow \overline{He}^+ + Ne^{2+} + 2e \qquad (\Delta E = 63,6 \text{ eV}).$$

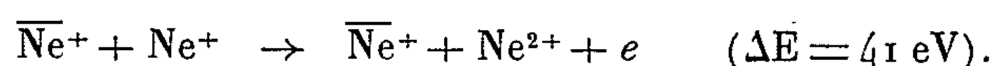
b. Ne^+ *sur* Ne. — Nous retrouvons ici un pic net à 13 eV, déjà vu pour les collisions d'ions Ne^+ sur He et inexpliqué.

Puis un maximum autour de 24 eV, correspondant à l'ionisation



$$\overline{Ne}^+ + Ne \rightarrow \overline{Ne}^+ + Ne^+ + e \qquad (\text{seuil : } 21,6 \text{ eV}).$$

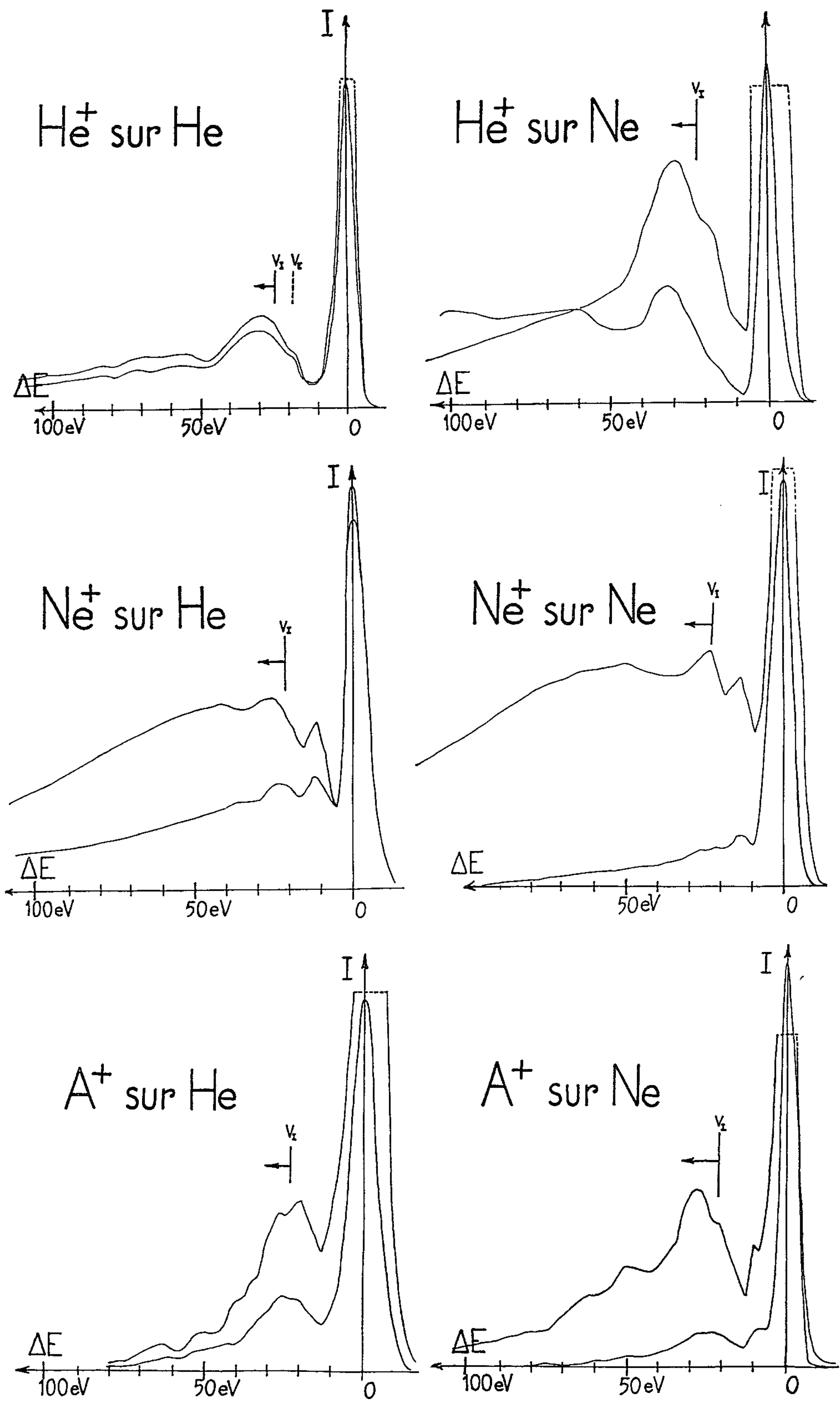
Un maximum à 40 eV, dû à la réaction



$$\overline{Ne}^+ + Ne^+ \rightarrow \overline{Ne}^+ + Ne^{2+} + e \qquad (\Delta E = 41 \text{ eV}).$$

Enfin un maximum à 50 eV.

c. A^+ *sur* Ne. — On observe toujours le pic à $\Delta E = 21$ eV, dû à l'ionisation simple de Ne.


He+ sur He
I
ΔE
100eV
50eV
0
He+ sur Ne
ΔE
100eV
50eV
0
Ne+ sur He
I
ΔE
100eV
50eV
0
Ne+ sur Ne
I
ΔE
50eV
0
A+ sur He
I
ΔE
100eV
50eV
0
A+ sur Ne
I
ΔE
100eV
50eV
0

Il est suivi d'un pic plus important et plus large, autour de 27,5 eV. Nous donnerons dans une prochaine Note les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des cibles d'argon, de krypton et de xénon.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. BARAT, J. BAUDON et A. SEPTIER, *J. Microsc.*, 2, nº 5, 1963, p. 381.
(2) M. BARAT et J. BAUDON, *C. R. 6e Conf. Int. Phén. Ionis. dans les gaz*, 1, 1 B 14, p. 127.
(3) M. BARAT et J. BAUDON, Rapport interne nº 64/79, 1964.
(4) M. BARAT et J. BAUDON, Rapport interne nº 64/95, 1964.
(5) H. BOERSCH, G. FORST et S. SCHWEDA, *Z. Physik*, 174, 1963, p. 446.

(Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensité et largeur des raies de la bande de vibration-rotation* $\nu_{0\to3}$ *de l'acide iodhydrique gazeux.* Note (*) de

MM. **Claude Haeusler** et **Claude Meyer**, présentée par M. Alfred Kastler.

Mesure des intensités et des largeurs de raies de la bande de vibration-rotation $\nu_{0\to3}$ située à 6 448 cm^{-1}. On propose pour $|R_0^3|$ la valeur de 1,10.10^{-3} Debye.

On étudie l'intensité des raies de la bande de vibration-rotation $\nu_{0\to3}$ de HI gazeux, située à 6448 cm^{-1}, au moyen d'un spectrographe du type Czerny, équipé d'un réseau ayant 600 traits/mm dont le pouvoir séparateur atteint 0,09 cm^{-1} dans cette région ([1]). Les bandes $\nu_{0\to2}$ et $\nu_{0\to1}$ ont fait récemment l'objet d'études analogues de W. Benesch ([2]) et de G. Ameer et W. Benesch ([3]).

On fait l'hypothèse que les raies ont une forme de Lorentz et l'on peut alors montrer que ([4]) l'aire $W_{v\,J}^{v'\,J'}$ située sous une raie d'absorption s'écrit :

$$\frac{W_{v\,J}^{v'\,J'}}{pl} = I_{v\,J}^{v'\,J'}\left(1 - \frac{X_{v\,J}^{v'\,J'}}{2}\right), \tag{1}$$

avec

$$X_{v\,J}^{v'\,J'} = \frac{I_{v\,J}^{v'\,J'}\,l}{2\pi\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}},$$

où $I_{v\,J}^{v'\,J'}$ représente l'intensité de la raie en cm^{-2}.atm^{-1}, p la pression du gaz en atmosphère, l la longueur de cuve en centimètres.

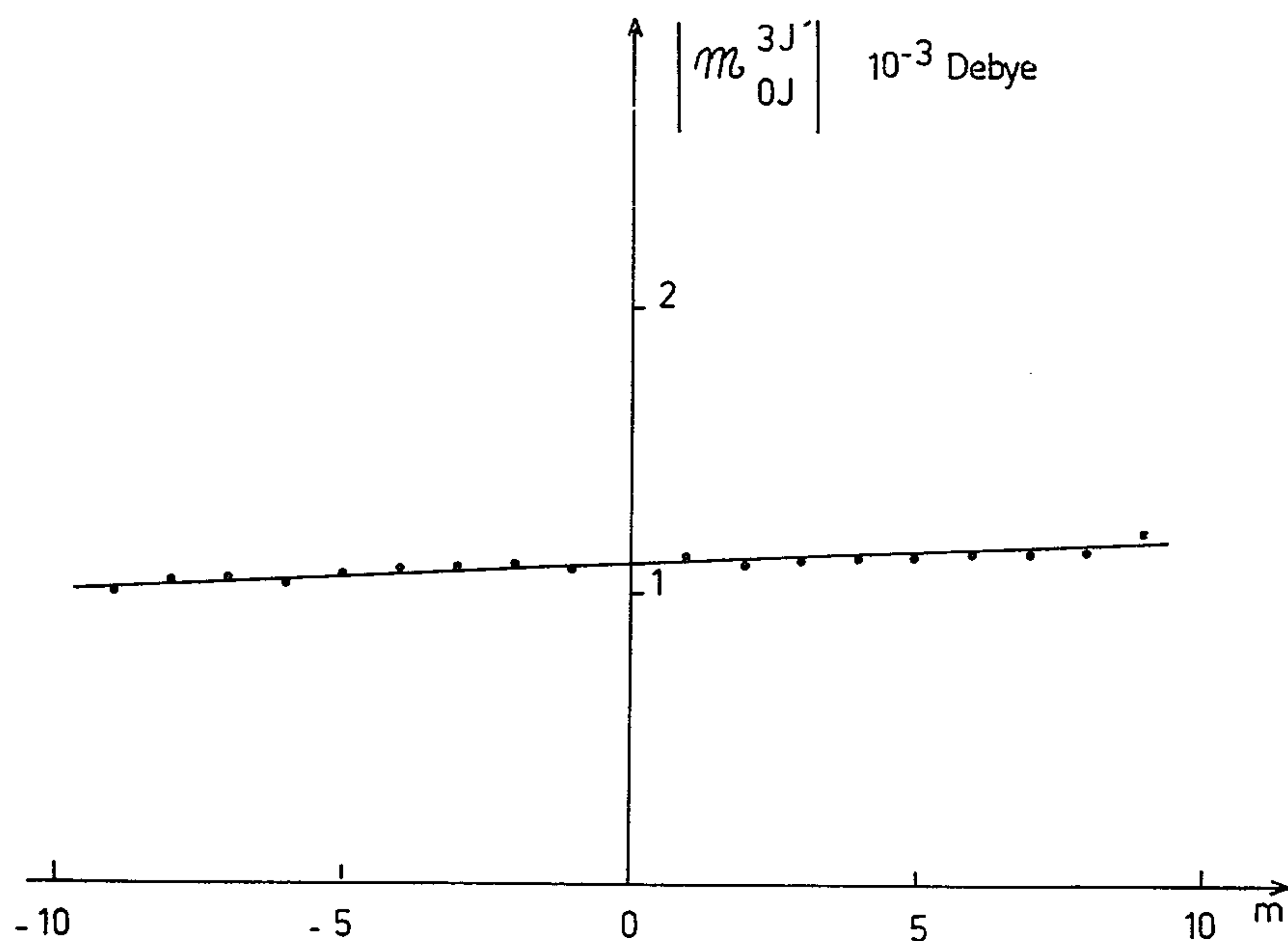


Fig. 1.

$\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}$ représente la demi-largeur de la raie à demi-hauteur exprimée en $\mathrm{cm^{-1}.atm^{-1}}$.

Cette relation n'est valable que pour des valeurs de $X_{v\,J}^{v'\,J'}$ faibles.

La courbe représentative de $W_{v\,J}^{v'\,J'}/pl$ en fonction de l est une droite dont l'ordonnée à l'origine définit $I_{v\,J}^{v'\,J'}$ et la pente permet d'atteindre $\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}$.

La mesure de l'aire $W_{v\,J}^{v'\,J'}$ doit s'étendre le plus loin possible du centre de la raie. En fait, l'aire mesurée effectivement, $W_{v\,J}^{\prime v'\,J'}$ est toujours inférieure à sa valeur réelle $W_{v\,J}^{v'\,J'}$. Lorsque les deux fentes du spectrographe ont même largeur spectrale, on peut montrer que si la mesure s'étend

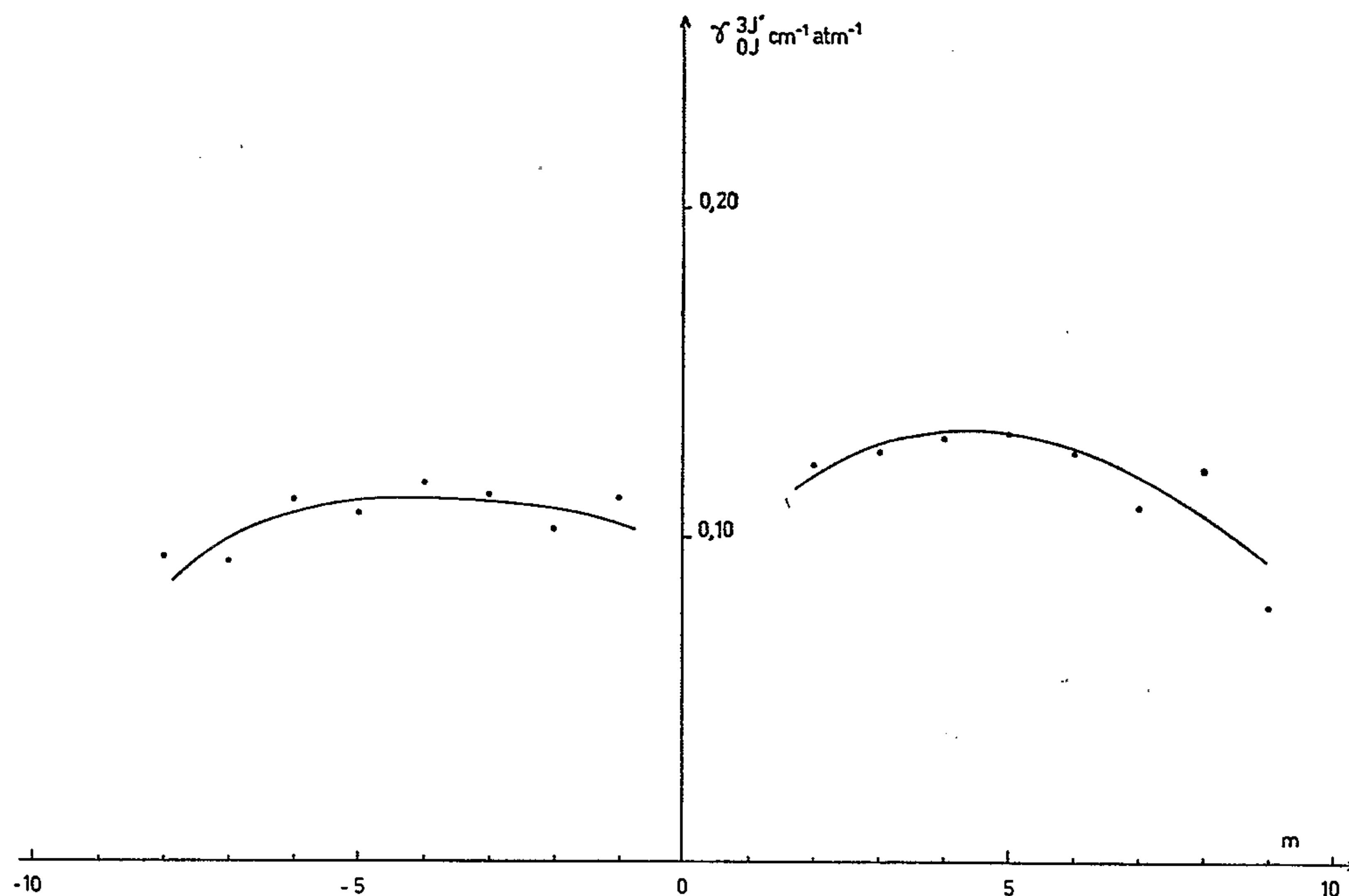


Fig. 2.

sur une distance $g\,\mathrm{cm^{-1}}$ de part et d'autre du centre d'une raie, l'aire $W_{v\,J}^{v'\,J}$ réelle est liée à l'aire $W_{v\,J}^{\prime v'\,J'}$ effectivement mesurée par

$$W_{v\,J}^{v'\,J'} = W_{v\,J}^{\prime v'\,J'} + 2\,\frac{W_{v\,J}^{v'\,J'}\,\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}\,p}{\pi g}.$$

De cette équation découle la méthode d'extrapolation utilisée. Les aires mesurées $W_{v\,J}^{\prime v'\,J'}$ pour plusieurs longueurs de cuve d'absorption, servent tout d'abord à obtenir une valeur approchée de $\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}$. Celle-ci permet alors de déterminer les aires corrigées $W_{v\,J}^{v'\,J'}$, d'où l'on déduit les valeurs de $I_{v\,J}^{v'\,J'}$ et $\gamma_{v\,J}^{v'\,J'}$.

L'intensité d'une raie s'exprime par l'expression [5]

$$(2)\qquad I_{v\,J}^{v'\,J'} = \frac{8\pi^3}{3hc}\,\frac{N_{vJ}}{(2J+1)}\,\nu_{v\,J}^{v'\,J'}.S_J^{J'}.|\mathfrak{M}_{v\,J}^{v'\,J'}|^2,$$

où $N_{v,J}$ représente le nombre de molécules dans l'état initial de la transition, par unité de volume et de pression, à la température de l'expérience et $\nu_{v\,J}^{v'\,J'}$ le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption, avec

$$S_J^{J'} = J\,\delta_{J',J-1} + (J+1)\,\delta_{J',J+1}$$

et

$$|\mathfrak{M}_{v\,J}^{v'\,J'}| = |R_v^{v'}|\,(F_{v\,J}^{v'\,J'})^{\frac{1}{2}},$$

où $|R_v^{v'}|$ est l'élément matriciel définissant le moment dipolaire de transition $v \to v'$, ne faisant intervenir que la vibration pure et $F_{v\,J}^{v'\,J'}$ un terme caractérisant l'interaction entre la vibration et la rotation.

L'expression (2) permet de déterminer les valeurs de $|\mathfrak{M}_{0\,J}^{3\,J'}|$ correspondant à la transition vibrationnelle $v = 0 \to v' = 3$, qui sont portés sur le graphique 1 en fonction de m (rappelons que m est égal à $-J$ dans la branche P et à $J+1$ dans la branche R). Le terme d'interaction $(F_{0\,J}^{3\,J'})^{1/2}$ peut s'exprimer sous forme d'un polynome en m,

$$(F_{0\,J}^{3\,J'})^{\frac{1}{2}} = 1 + am + \ldots$$

De cette propriété on déduit que l'ordonnée à l'origine de la courbe 1 est égale à $|R_0^3|$, soit $1,10.10^{-3}$ Debye. La figure 2 représente la variation de $\gamma_{0\,J}^{3\,J'}$ en fonction de m. Ces valeurs ainsi que celles de $|\mathfrak{M}_{0\,J}^{3\,J'}|$ résultent de mesures effectuées sur la bande $\nu_{0\to 3}$, pour six longueurs de cuves différentes, allant de 20 à 100 cm, à des pressions voisines de la pression atmosphérique. Pour une longueur de cuve déterminée, chaque raie a été enregistrée trois fois au minimum. La température était maintenue à 24°C.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) C. Haeusler, Y. Cornet et P. Barchewitz, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 810.

(2) W. Benesch, *J. Chem. Phys.*, 4, 1963, p. 1048.

(3) G. Ameer et W. Benesch, *J. Chem. Phys.*, 11, 1962, p. 2699.

(4) W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore et S. Silverman, *Can. J. Phys.*, 34, 1956, p. 830.

(5) R. Herman, R. W. Rothery et R. J. Rubin, *J. Mol. Spectr.*, 2, 1958, p. 369.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Quelques résultats expérimentaux sur la vibration fondamentale de la molécule* I_2 *en solution dans les liquides organiques.* Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la région du spectre infrarouge où se trouve la fréquence fondamentale de vibration I—I, inactive en absorption dans la molécule libre, permet de mettre en évidence les interactions par transfert de charge, qui se vérifient dans certains liquides organiques. La vibration se trouve dans ces cas activée en infrarouge et son déplacement de fréquence par rapport à la valeur mesurée à l'état de vapeur (213,3 cm^{-1}), dépend du type de liaison.

L'iode donne des solutions violettes, de même couleur que ses vapeurs, dans plusieurs liquides organiques (hydrocarbures, tétrachlorure de carbone, etc.), tandis que dans d'autres (acétone, éthers, amines, etc.) les solutions acquièrent une coloration brune ou rouge.

Les études récentes semblent confirmer que, dans les solutions violettes, l'iode est essentiellement libre, tandis que le déplacement de la bande d'absorption dans le visible correspond à la formation de complexes moléculaires du type « transfert de charge » (1), où l'iode peut se comporter comme acide de Lewis vis-à-vis de substances qui possèdent des électrons π ou des doublets d'électrons.

Les changements spectroscopiques, induits dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge proche par la formation de tels complexes, ont formé l'objet de nombreuses recherches. Par contre, les études de la fréquence de vibration fondamentale de l'halogène lui-même, inactive dans la molécule libre, mais activée par la formation du complexe, restent peu nombreuses et partielles. Cette carence se justifie par les difficultés expérimentales particulières à la région de l'infrarouge lointain, où se trouvent les vibrations halogène-halogène ($Cl_2 = 557$ cm^{-1}; $Br_2 = 321$ cm^{-1} ; $I_2 = 213$ cm^{-1}). On peut citer les travaux de L. d'Or, J. Collin et coll. (2) sur le chlore et le brome en solution dans le benzène, et les mesures de E. K. Plyler et coll. (3) sur la bande de l'iode dans ses complexes avec la pyridine et avec le benzène. W. B. Person et coll. (4) ont fait une étude des déplacements de la fondamentale du chlorure d'iode ICl dans de nombreux solvants.

Nous avons entrepris un examen systématique de la vibration fondamentale de la molécule d'iode en solution dans le plus grand nombre possible de liquides organiques, à l'aide d'un spectromètre à réseau que nous avons réalisé au laboratoire (5), qui peut étudier la région entre 220 et 130 cm^{-1} dans des conditions particulièrement avantageuses. L'utilisation de l'halogène à la place des composés interhalogénés présente en effet l'avantage de fournir un critère supplémentaire (activation de la vibration I—I) pour mettre en évidence les interactions très faibles.

Les fréquences, données dans le tableau I, se réfèrent aux solutions saturées d'iode RP bisublimé dans les différents liquides, soigneusement purifiés par distillation : l'intensité relative de la bande (f, faible; m, moyenne; F, forte) est indiquée pour une épaisseur de cuve de 1 mm.

TABLEAU I.

Solvant.	Fréquence (cm^{-1}).
n-hexane	–
n-heptane	–
Cyclohexane	–
Tétrachlorure de carbone	–
Tétrachloroéthylène	–
Sulfure de carbone	200 f
1.4-dioxanne	199 m
Benzène	201 m
Pyridine	164 F

On peut remarquer que, parmi les solvants réputés « inertes », le *n*-hexane, le *n*-heptane, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et le tétrachloroéthylène ne parviennent pas effectivement à activer la bande de l'iode, malgré la solubilité relativement élevée de celui-ci. Par contre, la solution dans le sulfure de carbone, pourtant considéré lui aussi couramment comme un solvant spectroscopiquement inerte, montre une absorption très faible, centrée à 200 cm^{-1}, correspondant sans doute à la vibration ν(I—I). Il s'agit donc d'une manifestation spectroscopique de l'interaction du type transfert de charge, qui doit exister entre le solvant et l'iode. La faible intensité de la bande et le petit abaissement de fréquence par rapport à celle de la molécule libre (213 cm^{-1}) indiquent que la polarité induite par le solvant reste assez réduite.

Le chlorure d'iode ICl, qui semble être un accepteur plus fort que l'iode, montre lui aussi un déplacement assez sensible de sa fréquence fondamentale, active en infrarouge et en Raman, qui passe de 382 cm^{-1} en phase gazeuse, à 361 cm^{-1} en solution dans le CS_2 ([4]). En outre, E. Augdahl et P. Klaeboe ([6]) ont mis en évidence trois bandes faibles vers 800 cm^{-1} qui correspondent à des harmoniques ou combinaisons activées par l'interaction soluté-solvant. Mais les mêmes auteurs ([7]) remarquent qu'une solution saturée d'iode dans le sulfure de carbone montre un spectre infrarouge identique à celui du solvant pour une épaisseur de 0,05 cm. Il semble donc que l'activation de la vibration fondamentale de l'iode soit à considérer un moyen plus sensible que les modifications du spectre dans le proche infrarouge pour détecter l'existence des faibles liaisons en question.

Cette constatation expérimentale de la propriété du sulfure de carbone, couramment considéré comme solvant inerte, d'agir comme donneur d'électrons, pourrait se révéler d'une certaine importance. L'interaction

doit faire intervenir les doublets d'électrons du soufre, qui ne participent pas aux liaisons C=S, comme dans le cas des aryl-méthyl-sulfures, étudiés par V. Ramakrishnan (8) : la mesure du moment dipolaire des solutions pourrait établir si le complexe garde ou non un centre de symétrie.

Une bande moyenne à 200 cm^{-1} se retrouve aussi dans les solutions de I_2 dans le dioxanne et le benzène. La bande d'absorption dans le visible se déplace, dans les deux cas, vers les grandes longueurs d'onde, et d'autre part, bien que les deux molécules ne possèdent pas de moment dipolaire, les complexes montrent un moment appréciable (9).

L'étude par les rayons X des complexes 1 : 1 dioxanne-Cl_2 et dioxanne-Br_2 à l'état cristallin (10) a montré l'existence de chaînes infinies de molécules liées par « ponts d'halogène », les deux atomes d'une molécule d'halogène étant liés aux oxygènes de deux molécules de dioxanne. En solution, on peut s'attendre à une liaison oxygène-halogène, de même type.

Dans le cas du benzène, les électrons π peuvent « lier » la molécule d'iode, qui se dispose perpendiculairement au plan de la molécule C_6H_6, de façon analogue à celle du chlore et du brome (2). Malheureusement, nos résultats ne peuvent aider à établir si le complexe garde ou non un axe de symétrie sénaire (11), la vibration I—I étant active en infrarouge dans les deux cas.

L'abaissement de fréquence, par rapport à celle à l'état de vapeur, reste très faible dans les trois solvants donneurs considérés jusqu'ici (CS_2, C_6H_6, dioxanne). Le déplacement de charge électronique reste donc assez réduit, d'autant plus qu'une certaine diminution de fréquence pourrait se vérifier aussi dans les solvants inertes, en fonction de la constante diélectrique, comme le font remarquer E. K. Plyler et R. S. Mulliken (3). En plus, la formation de la liaison donneur-halogène provoque une augmentation de la masse effective de celui-ci, laquelle contribue directement à l'abaissement de la fréquence.

Le complexe 1 : 1 pyridine-I_2, en solution dans un excès de pyridine, présente une bande très intense centrée à 164 cm^{-1}. Les mesures précédentes de Plyler et Mulliken (3) avaient donné, pour le même complexe, 184 cm^{-1} en solution dans le *n*-heptane et 174 cm^{-1} en solution dans le benzène, que nous avons pu confirmer. C. Reid et R. S. Mulliken (12), qui ont obtenu les spectres ultraviolets du système pyridine-I_2, admettent que les molécules Py.I_2, fortement polaires, peuvent être progressivement entourées de molécules de pyridine, qui en augmentent la polarité et la stabilité. Un effet de même type, mais moins intense, doit correspondre à la présence de molécules C_6H_6, d'après les fréquences citées.

Les mesures de G. Kortüm et H. Wilski (13) ont mis en évidence que la dissociation du complexe Py.I_2 est extrêmement faible. En effet, le spectre dans notre région ne parvient pas à mettre en évidence la formation

de l'ion N-iodopyridinium dans la solution. La structure du complexe est probablement linéaire, suivant les indications récentes obtenues par les rayons X dans des complexes analogues (pyridine-ICl, γ-picoline-I_2) à l'état cristallin ([14]).

Les premiers résultats, présentés dans cette Note, semblent donc confirmer l'intérêt de profiter des progrès récents de la spectrométrie dans l'infrarouge lointain pour systématiser l'étude des vibrations fondamentales halogène-halogène, avec différents donneurs. On peut ainsi disposer, comme on l'a vu, de renseignements aussi significatifs que ceux que donnent les spectres dans l'ultraviolet ou les autres techniques physicochimiques.

Nous venons d'achever l'étude expérimentale des systèmes I_2-hétérocycles pentatomiques et I_2-picolines, dont l'interprétation est actuellement en cours.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 600 et 74, 1952, p. 811; *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.

(2) J. COLLIN et L. d'OR, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 397; L. d'OR, R. ALEWAETERS et J. COLLIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 862.

(3) E. K. PLYLER et R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 823; A. G. MAKI et E. K. PLYLER, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 766.

(4) W. B. PERSON, R. E. HUMPHREY, W. A. DESKIN et A. I. POPOV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2049.

(5) V. LORENZELLI, *Rev. Opt.*, 42, 1963, p. 129.

(6) E. AUGDAHL et P. KLAEBOE, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1647.

(7) E. AUGDAHL et P. KLAEBOE, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1637.

(8) V. RAMAKRISHNAN, *J. Mol. Spectr.*, 11, 1963, p. 253.

(9) Y. K. SYRKIN et K. M. ANISIMOVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 59, 1948, p. 1457.

(10) O. HASSEL et J. H. VOSLEF, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 873; O. HASSEL et K. O. STRØMME, *ibid.*, 13, 1959, p. 1775.

(11) S. P. MC GLINN, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 113.

(12) C. REID et R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3869.

(13) G. KORTÜM et H. WILSKI, *Z. phys. Chem.*, 202, 1953, p. 35.

(14) O. HASSEL et C. RØMMING, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 696; O. HASSEL, C. RØMMING et T. TUFTE, *ibid.*, 15, 1961, p. 967.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

EFFET RAMAN. — *Spectrographe très lumineux à réseau pour l'étude de l'effet Raman.* Note (*) de M. **Francis Wallart** (1), présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un spectrographe à grande ouverture, équipé d'un prémonochromateur jouant le rôle d'un filtre optique. Des poses de quelques secondes suffisent à obtenir des clichés de spectres Raman.

L'effet Raman, phénomène de faible intensité, exige couramment des poses photographiques de longue durée. Lorsqu'on désire étudier l'évolution des spectres au cours d'une réaction chimique rapide, il est nécessaire de recourir à un spectrographe à grande ouverture pour réduire les temps de pose. Dans ce but, nous avons construit un spectrographe à double chambre photographique (*fig.* 1). Nous nous limitons à des études à moyenne résolution, pour lesquelles il suffit de réaliser, sur la plaque photographique, une image de la fente d'entrée, dont la largeur est du même ordre de grandeur que le grain de l'émulsion. Dans ce cas, la luminosité d'un spectrographe ne dépend pas de l'ouverture du collimateur, mais seulement de la transmission de tout le système optique et de l'ouverture effective de l'objectif. Pour obtenir une transmission élevée, nous avons choisi comme système dispersif une copie de réseau à facettes orientées pour concentrer la plus grande partie de la lumière dans le premier ordre.

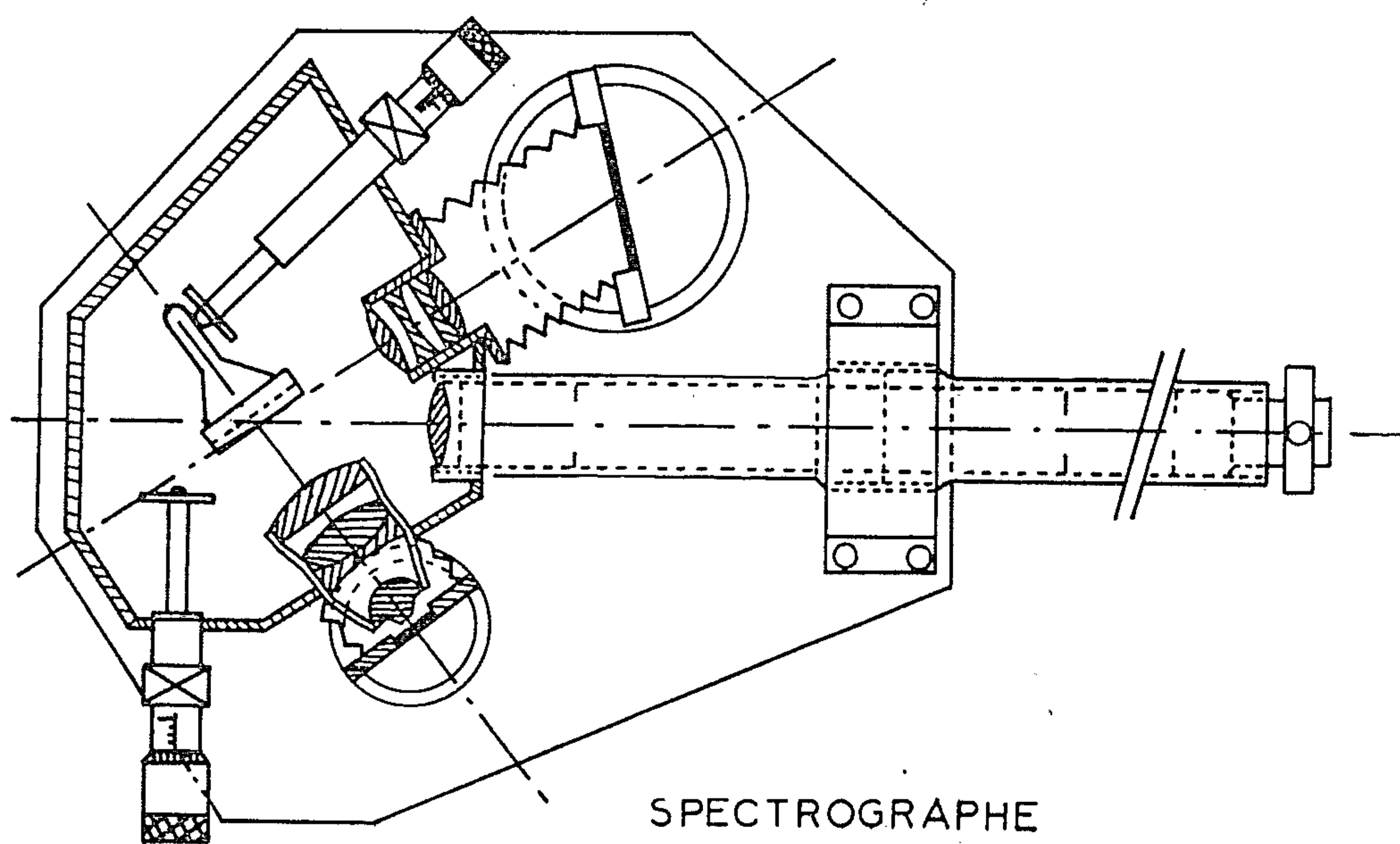


Fig. 1.

L'efficience maximale atteint 77 % pour un réseau plan Bausch and Lomb de surface gravée 64 × 64 mm, de 1 800 traits/mm, d'angle de miroitement 26°45′ pour 5 000 Å. Pour obtenir une dispersion suffisante, nous préférons utiliser un réseau à grand nombre de traits dans le premier ordre, plutôt qu'un réseau à petit nombre de traits dans un ordre élevé. En effet, nous devons photographier des raies de faible intensité proches de raies très intenses et nous cherchons à réduire le recouvrement des différents ordres.

La monture du réseau pivote autour d'un axe situé dans le plan des traits et parallèle à ceux-ci. Des butées réglables permettent de repérer

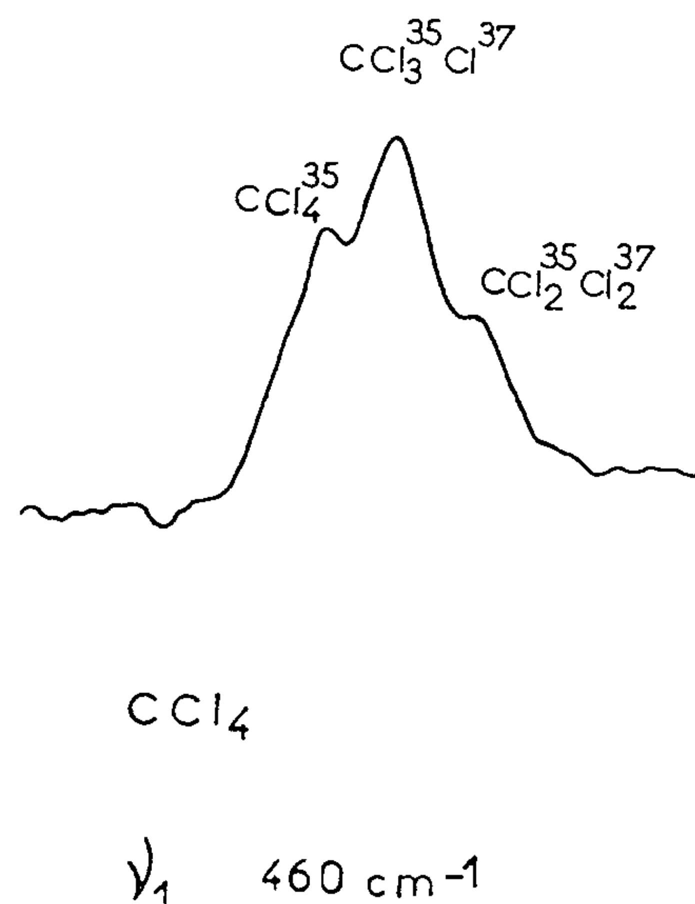


Fig. 2.

avec une grande précision la position du système dispersif. Le collimateur est constitué par un objectif du type astronomique de distance focale 1208 mm et d'ouverture F/15.

Le premier objectif de distance focale 250 mm, d'ouverture F/3,5 donne, sur une plaque photographique de format 6,5 × 9 cm, une dispersion réciproque de 40 cm⁻¹/mm, vers 5 500 Å. L'enregistrement au microdensitomètre d'un cliché obtenu avec cette chambre, représenté sur la figure 2, montre une bonne résolution de la structure isotopique de la raie 460 cm⁻¹ du tétrachlorure de carbone.

Le deuxième objectif de distance focale 80 mm, d'ouverture effective F/1,1 donne sur une plaque de 4,5 × 6 cm, une dispersion réciproque de 220 cm⁻¹/mm, vers 5 500 Å.

En utilisant cet objectif le spectre Raman du tétrachlorure d'étain, excité par la raie 4 358 Å d'une lampe à mercure hélicoïdale à basse pression de 2 kW, est obtenu sur plaque Eastman Kodak 103 *a*D avec une pose de l'ordre de 3 s. La photographie présente, par rapport à la mesure

photoélectrique directe, l'avantage d'enregistrer simultanément tous les éléments du spectre.

Cependant, les copies de réseau plan, très supérieures aux trains de prismes au point de vue de la dispersion et de la transmission, présentent un grave inconvénient.

La présence de « ghosts » au voisinage de raies très intenses gêne l'observation de raies très faibles. Pour que les fréquences basses des spectres Raman soient observables dans le cas où le liquide n'est pas optiquement vide, il nous a paru commode de monter un prémonochromateur à prisme devant le spectrographe (*fig.* 3).

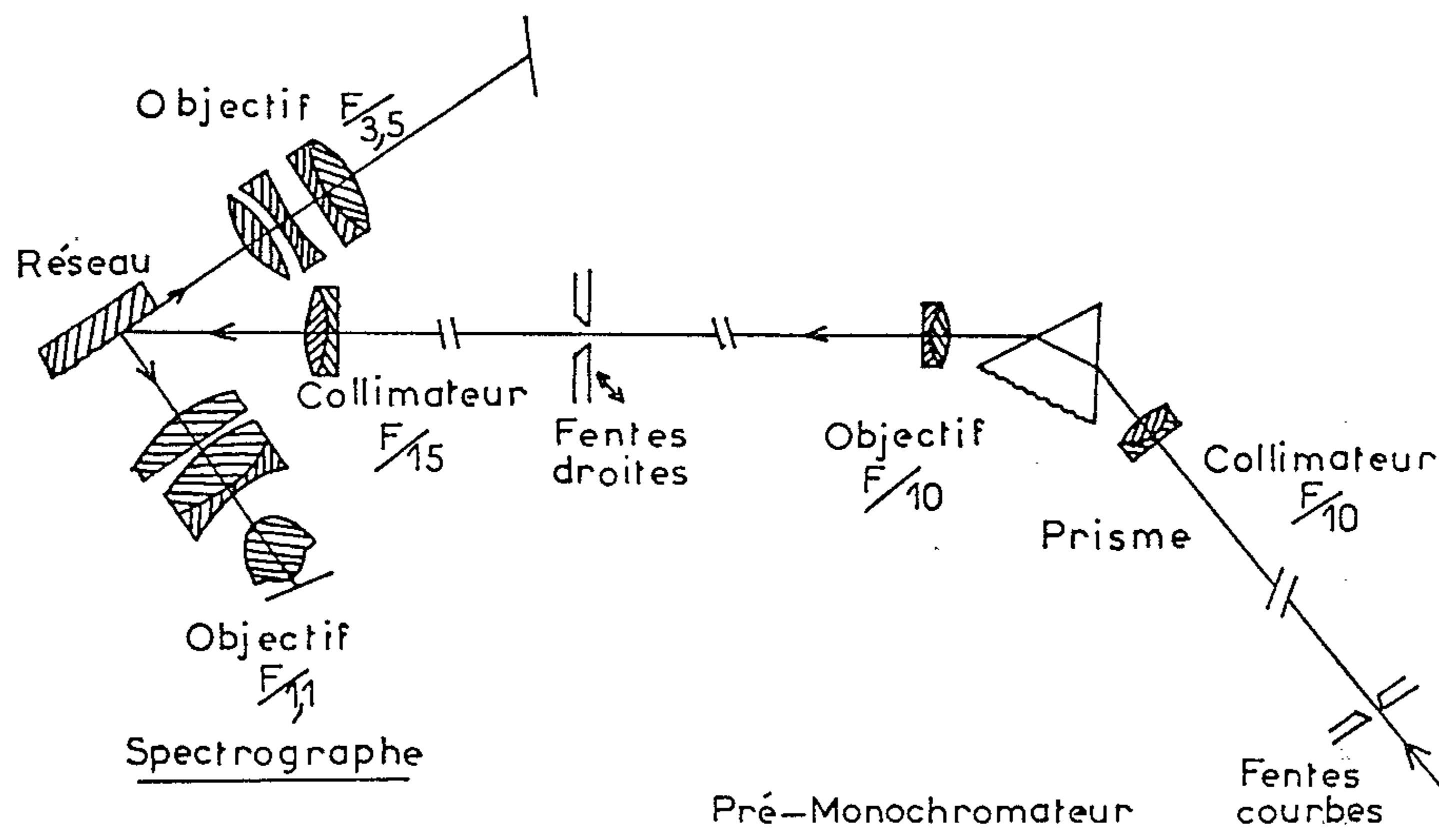


Fig. 3.

Ce monochromateur comporte un prisme en flint dense, d'angle 60°, un collimateur de distance focale 200 mm, d'ouverture F/10, et un objectif de même ouverture. La fente de sortie se confond avec la fente d'entrée du spectrographe. La fente d'entrée du monochromateur est constituée par deux lèvres à réglage indépendant, dont on choisit les courbures selon le domaine spectral étudié. Chacune de ces lèvres courbes est conjuguée de la fente fine du spectrographe pour une longueur d'onde déterminée et joue le rôle d'un filtre optique « passe bas » ou « passe haut ». Ce montage n'admet dans le spectrographe que l'intervalle spectral utile et affaiblit fortement les autres radiations.

Par exemple, pour un spectre Raman excité par la raie 5 460 Å de l'arc de mercure, une des lèvres est réglée vers 5 465 Å et l'autre 5 765 Å. De cette manière, les raies verte et oranges du mercure se trouvent suffisamment atténuées pour que leurs « ghosts » n'apparaissent plus sur les clichés.

Cet ensemble permet d'étudier, par excitation dans le visible ou le proche infrarouge, l'effet Raman des substances même fortement colorées.

Il peut servir également à l'observation d'autres phénomènes lumineux peu intenses ou de faible durée, tels que : fluorescence, phosphorescence ou flammes.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Henry Delhaye et Robert Demol.

(2) M. Delhaye et F. Wallart, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1963, p. 1131.

(3) M. Bridoux, F. Wallart et M. Delhaye, *Photographie rapide de spectres Raman*, Publ. du G. A. M. S., 4, 1963, p. 309-318.

(4) M. Delhaye, M. Bridoux, Mme Crunelle-Cras, M. Migeon et F. Wallart, *Raman Colloquium Freudenstadt*, 10-13 mars 1964.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
103, *rue Barthélémy-Delespaul, Lille.*)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Étude de la biréfringence magnétohertzienne de quelques sels paramagnétiques à 9 275 MHz.* Note (*) de M. **René Sardos**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Après avoir montré la proportionnalité de la biréfringence magnétohertzienne à la longueur, grâce à l'emploi de lames d'adaptation, l'auteur donne le résultat sommaire de quelques mesures et signale le cas particulier du $MnCl_2$, $4H_2O$.

La biréfringence magnétohertzienne ou effet Cotton-Mouton-Voigt est un phénomène qui a été prévu pour les corps paramagnétiques par

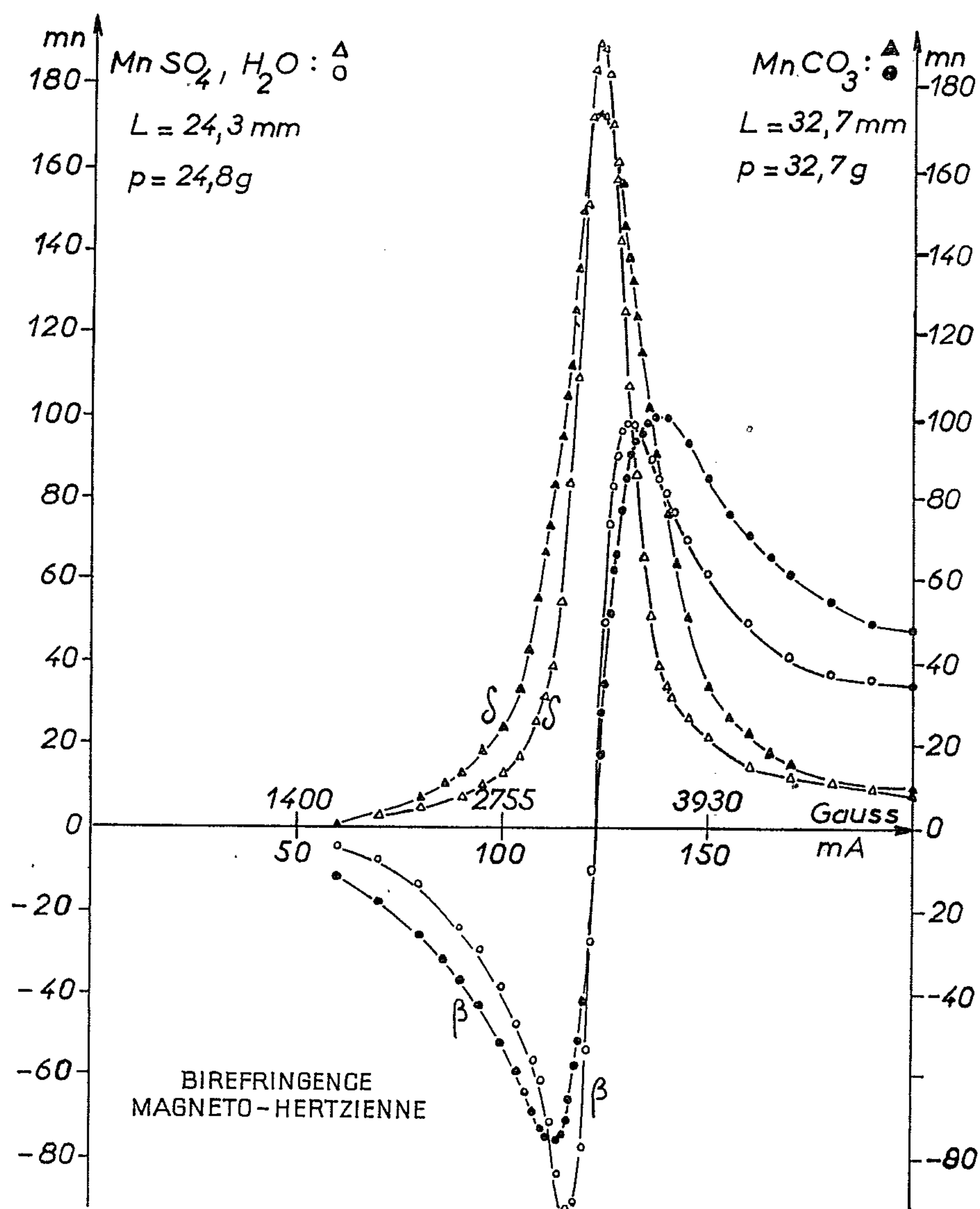


Fig. *a*.

A. Kastler en 1950 ([1]) et observé d'abord par A. Gozzini ([2]) en 1953, puis par d'autres auteurs [([3]), ([4])]. Pour l'étudier j'ai réalisé un polarimètre ellipsomètre pour la bande des 3 cm d'un type nouveau, sans joint tournant et à un seul détecteur, permettant de déterminer en une seule fois la rotation δ et l'ellipticité β des vibrations émergentes ainsi que le signe de cette ellipticité (par utilisation de deux turnstiles) ([5]).

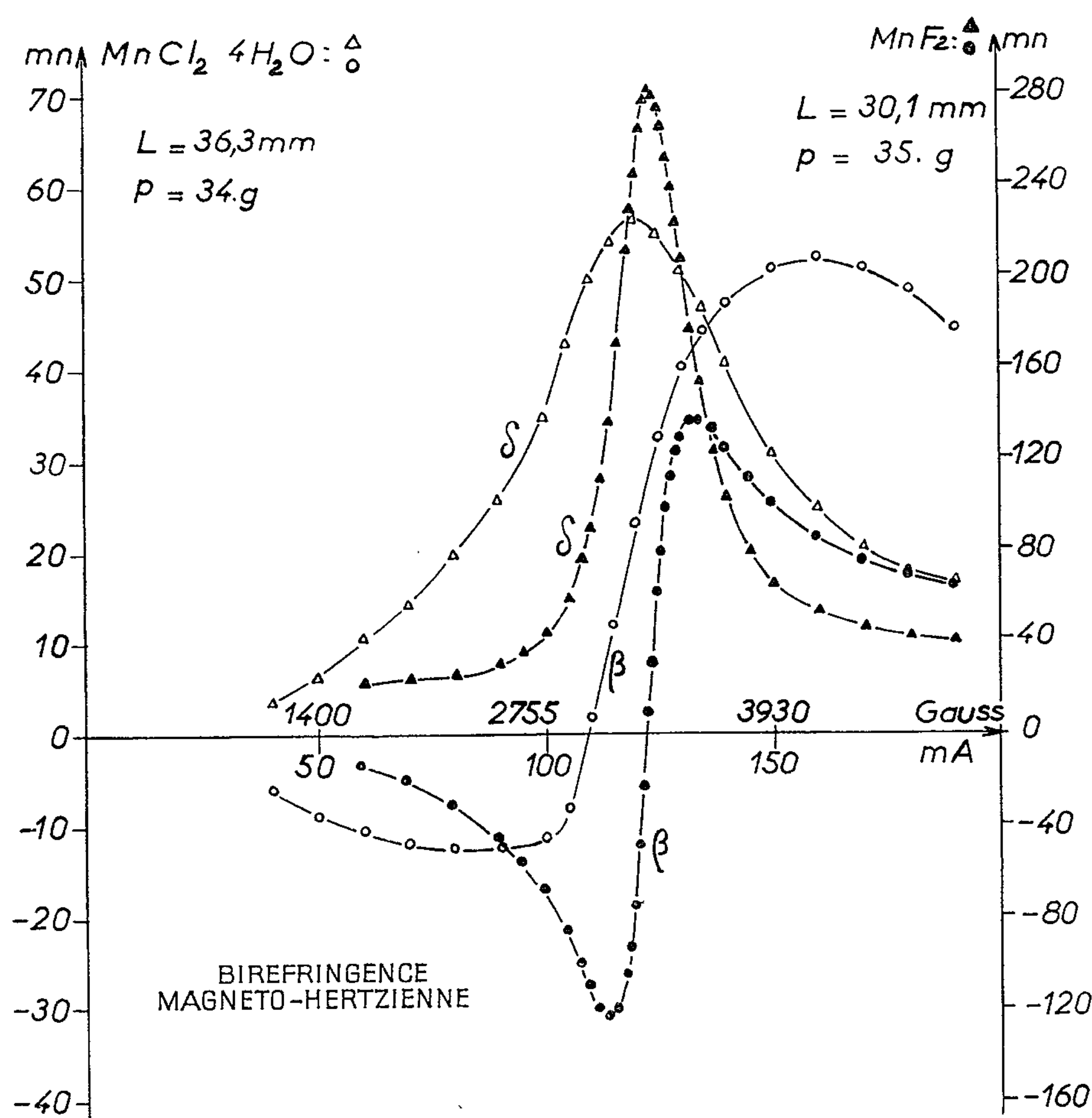


Fig. b.

Les caractères expérimentaux de l'effet ont été précisés dans une Communication antérieure ([4]).

Les mesures ont été effectuées avec des échantillons de poudres comprimées remplissant toute la section du guide circulaire et dont les faces étaient *adaptées à l'aide de lames antireflets* ([6]). Dans tous les cas, le coefficient de réflexion interne (en amplitude) sur la face de sortie de la poudre comprimée était inférieur à 3/100. Avec les notations de l'optique ([7]) : β ellipticités et δ rotations, j'ai obtenu pour $MnSO_4$, H_2O le tableau I

qui montre que l'effet, aux erreurs d'expérience près, est proportionnel à la longueur, à densité constante, ou à la masse ($\Delta\beta$ représente la variation totale d'ellipticité). Il n'en est pas de même dans le cas d'échantillons nus par suite de réflexions multiples à l'intérieur de l'échantillon et entre l'échantillon et le polariseur.

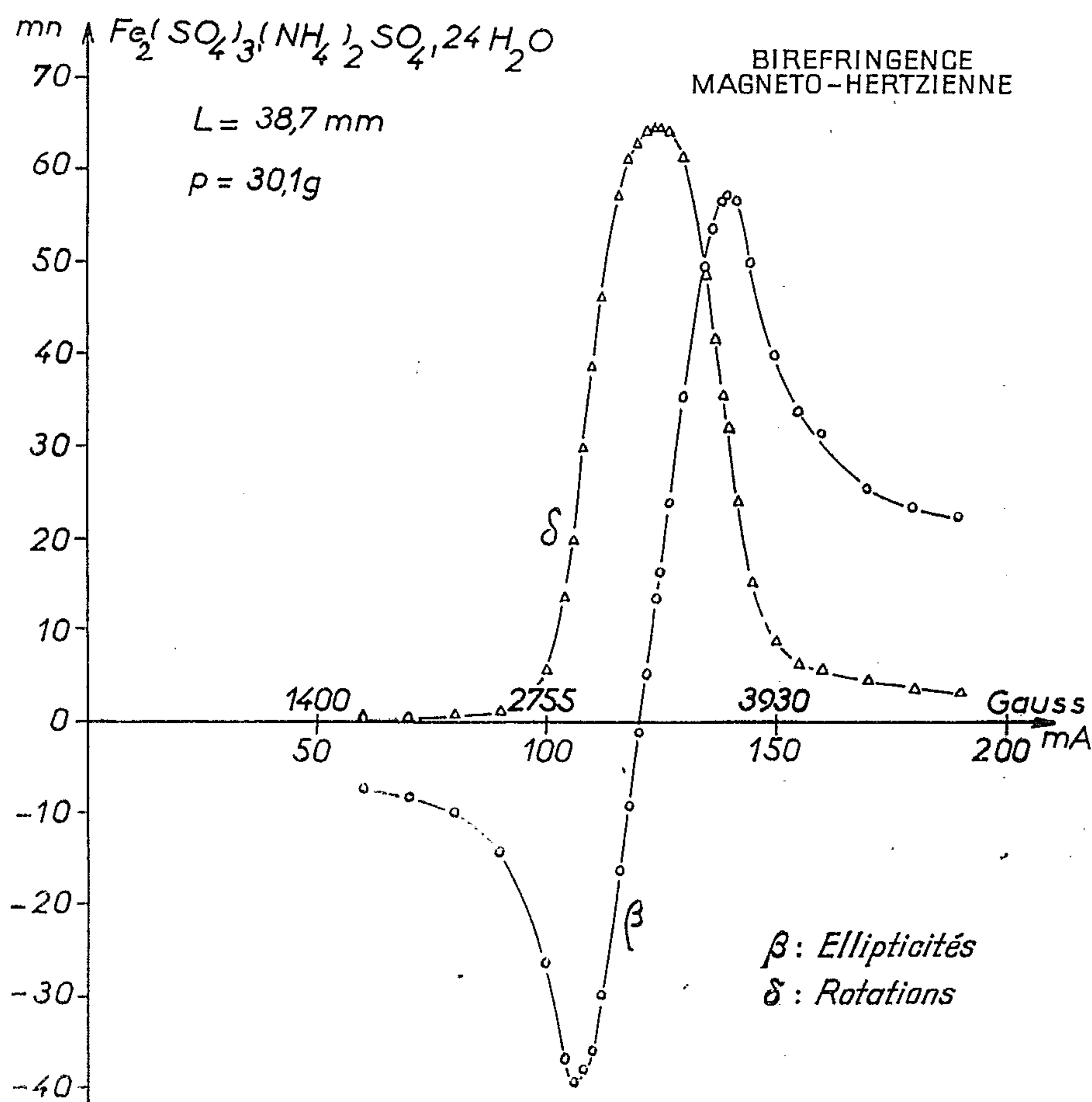


Fig. c.

TABLEAU I.

l (mn).	Masse (g).	δ_{max} (mn).	$\frac{\delta_{max}}{l}$.	$\Delta\beta$ (mn).	$\frac{\Delta\beta}{l}$.
5,9	6,15	43'	7,3	44	7,4
8,4	8,70	65	7,7	65	7,7
10	10,25	78	7,8	78	7,8
16,4	17,15	125	7,6	123	7,5
17,8	18,05	132	7,4	134,5	7,5
24,3	24,80	190	7,8	191	7,8
28,7	29,15	220	7,6	220	7,6

Les courbes obtenues pour différents sels sont représentées sur les graphiques. On peut en déduire classiquement les largeurs de raies et les

valeurs de g. Il y a lieu de remarquer aussi que la grandeur de la variation d'ellipticité $\Delta\beta$ est voisine de la rotation δ maximale dans le cas des sels de manganèse. Par contre dans le cas du $CuSO_4$, $5H_2O$ et du $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $24H_2O$ on trouve des écarts assez notables de l'ordre de 40 %.

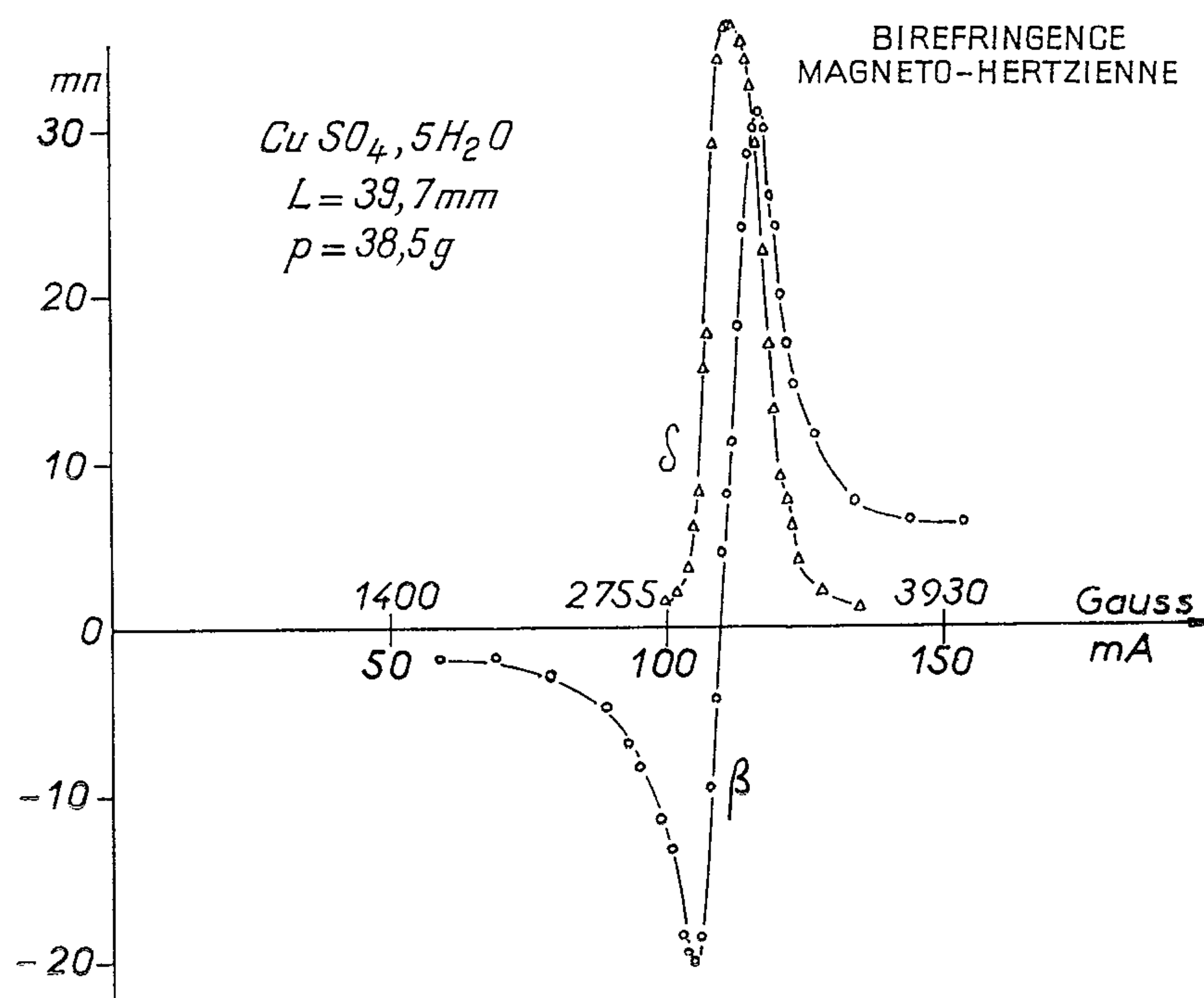


Fig. *d*.

De plus, l'ellipticité β est presque nulle au niveau de δ_m dans de nombreux cas, mais il convient de signaler une exception très nette dans le cas de $MnCl_2$, $4H_2O$ pour lequel l'anomalie d'ellipticité est très dissymétrique.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) A. Kastler, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1462.

(2) A. Gozzini, A. Battaglia et E. Polacco, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1205.

(3) P. Hedvig, *Acta Phys. Hungarica*, 6, 1957, p. 489; P. Bucci, A. Gozzini et M. Maestro, *Archives des Sciences*, Genève, 10, 1957, p. 149; F. S. Imamutdinov, N. N. Neprimerov et L. Ia. Shekun, *Soviet Physic J. E. T. P.*, 7, 1958, p. 704; A. I. Kurushin, *Soviet Physic J. E. T. P.*, 10, 1960, p. 209; G. Dascola, C. Giori et V. Varacca, *La Ricerca Scientifica*, A, 33, 1963, p. 1015.

(4) R. Sardos, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 51 S.

(5) R. Sardos, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 407 et 24, 1963, p. 307.

(6) R. Sardos, Communication à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux du 11 mars 1964.

(7) A. Cotton, *Œuvres scientifiques*, Paris, 1956, p. 133.

(Laboratoire d'Optique ultrahertzienne
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Constantes optiques de couches épaisses de cuivre évaporées, non exposées à l'air, dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de MM. **Marcel Priol**, **André Seignac** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les constantes optiques de couches évaporées de cuivre non exposées à l'air ont été déterminées entre 2 et 10,5 eV à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence. Les résultats sont en bon accord avec les mesures précédentes et les pertes caractéristiques des électrons dans le cuivre.

Dans une Note précédente [1], nous avons déterminé les constantes optiques (n, indice de réfraction; k, indice d'extinction) de couches épaisses évaporées de cuivre; ces valeurs ont été obtenues à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale du cuivre seul et de la même couche recouverte d'une mince couche de diélectrique transparent. Il nous a paru intéressant de déterminer ces constantes optiques par une autre méthode pour des couches épaisses évaporées non exposées à l'air et de comparer les résultats obtenus.

Le pouvoir réflecteur de couches épaisses de cuivre a été mesuré, entre 2,5 et 10,5 eV sous deux incidences 18 et 45° à la température ordinaire, dans le vide même où les couches ont été préparées. Les constantes optiques ont été obtenues selon la méthode de Tousey [2]. Au lieu d'utiliser des abaques, nous avons établi, à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1620, une table numérique identique à celle d'Ishiguro [3], mais nous donnant les pouvoirs réflecteurs à 18 et 45° pour n et k variant de 0 à 4 par centièmes et non par dixièmes afin d'augmenter la précision.

Les évaporations ont été faites dans un dispositif étudié et construit au laboratoire. Le cuivre pur à 99,999 % est évaporé à partir de creusets de molybdène dans un vide de 5.10^{-6} mm de mercure sur des supports en pyrex à la température ordinaire. Les supports étant verticaux, la forme des creusets a dû être étudiée pour permettre une évaporation à l'horizontale. La vitesse d'évaporation est d'environ 20 Å à la seconde. Les épaisseurs, déterminées par pesée, sont de l'ordre de 1100 Å. Ce dispositif d'évaporation étant placé à la fente de sortie d'un monochromateur à réseau concave en incidence normale, il est possible de procéder aux mesures optiques quelques minutes après la fin de l'évaporation. Une rotation de la barre porte-échantillons, d'une part, et du photomultiplicateur de mesures autour de celle-ci, d'autre part, permettent la mesure du pouvoir réflecteur sous une incidence i comprise entre 18 et 85°. La source est une lampe à hydrogène sans fenêtre (on peut tenir compte des fluctuations éventuelles de cette dernière à l'aide d'un photomultiplicateur témoin qui reçoit une partie de la lumière sortant du monochromateur). Les photomultiplicateurs utilisés sont du type R. C. A. 1 P 28 avec couche fluorescente de terphényl [4].

La figure 1 représente les pouvoirs réflecteurs entre 2 et 10,5 eV. Des filtres de corindon et de mica permettent d'éviter la superposition du spectre de deuxième ordre. Les courbes 1 et 2 sont relatives à des incidences

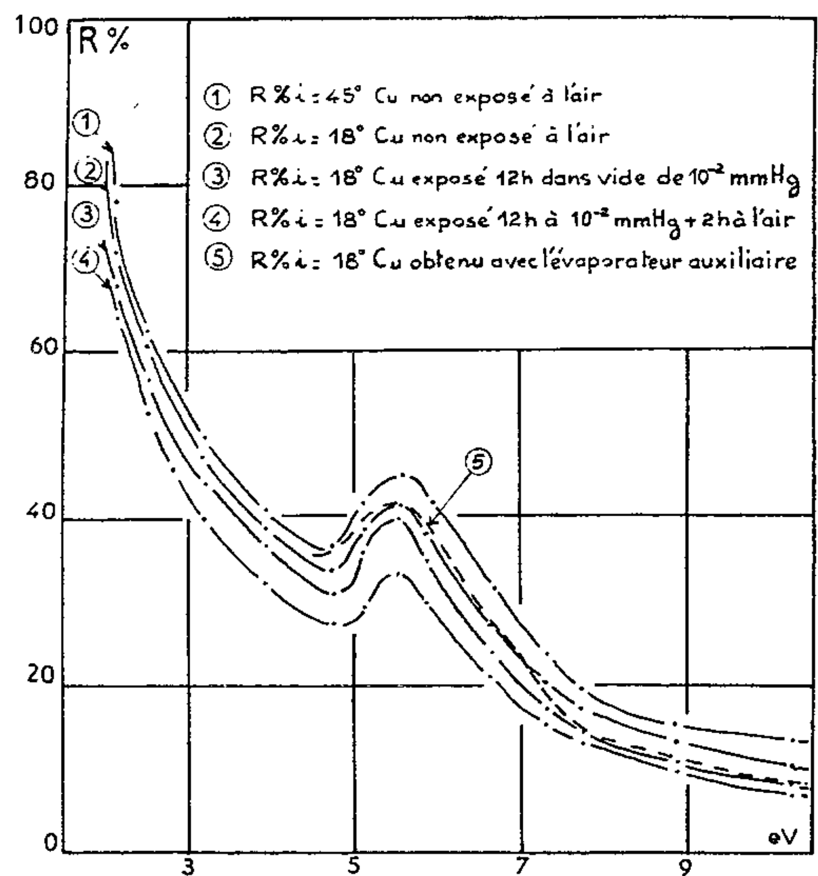


Fig. 1.

de 45 et 18°. Elles apparaissent à peu près parallèles avec une différence d'environ 4 %. Les courbes 3 et 4 correspondent aux pouvoirs réflecteurs sous incidence de 18° de la même couche : pour la courbe 3, 12 h après

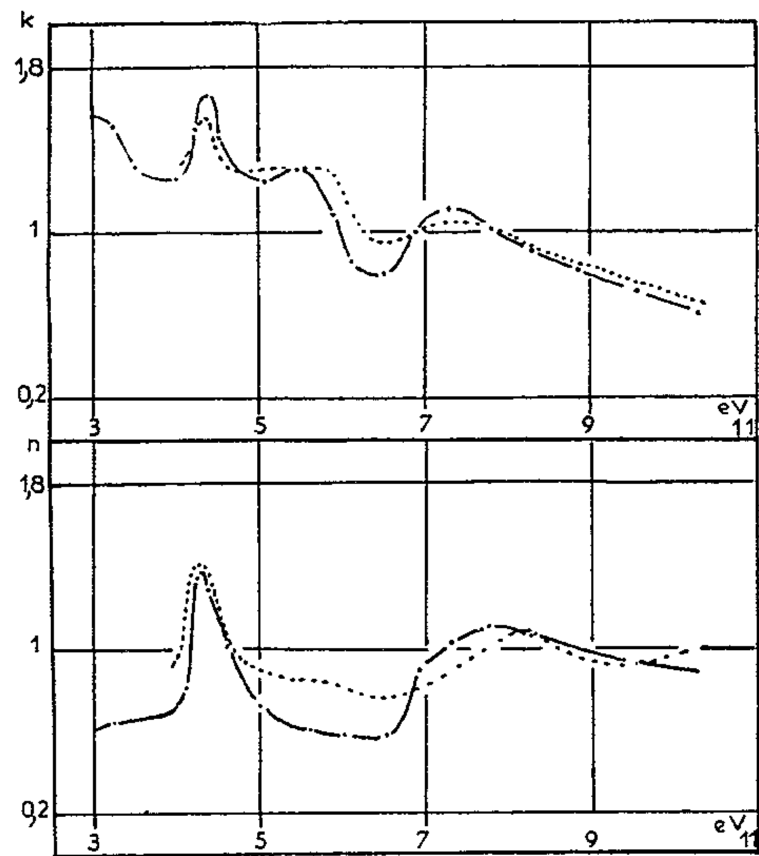


Fig. 2.

l'évaporation (la couche ayant été maintenue dans un vide de 10^{-2} mm de mercure), et pour la courbe 4, 2 h plus tard (la couche ayant été exposée à l'air pendant ces 2 h). Nous avons reporté suivant 5, à titre de comparaison, le pouvoir réflecteur de couches, obtenues précédemment [1] dans

un évaporateur auxiliaire et amenées très rapidement dans le dispositif de mesure; il apparaît que l'influence de l'air reste très faible dans le domaine des grandes énergies pour un temps très court d'exposition à l'air, alors qu'une exposition de 2 h entraîne une chute de pouvoir réflecteur

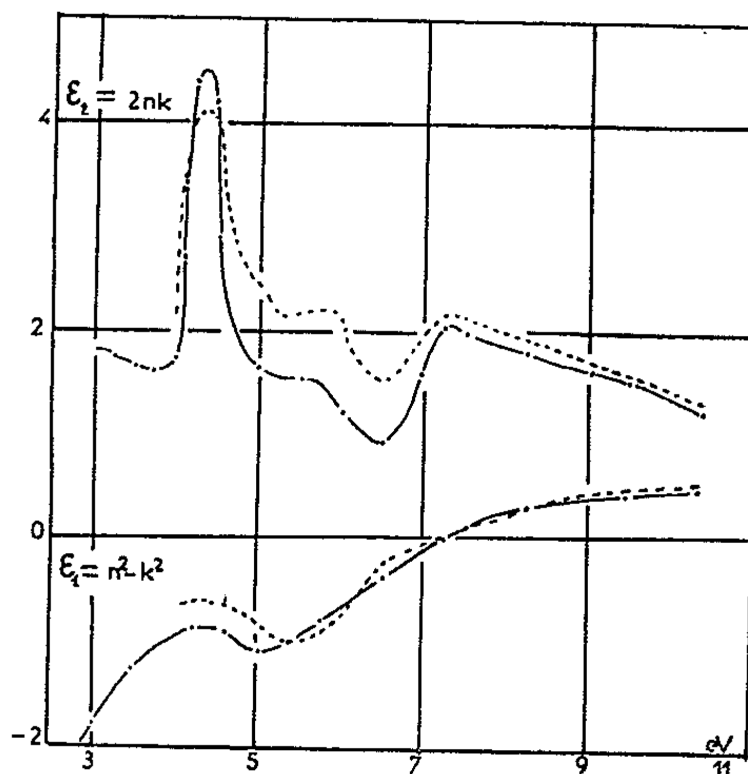


Fig. 3.

de 10 % environ. Les résultats de Sabine ([5]) sur des couches exposées à l'air, correspondent à des valeurs légèrement supérieures vers 10 eV, mais bien inférieures vers les plus faibles énergies.

La figure 2 représente les variations de n et k en fonction des énergies. Avec une précision de ± 1 % sur les valeurs du pouvoir réflecteur, la méthode utilisée conduit à une indétermination importante sur n et k, même avec des tables numériques très précises. L'accord reste cependant

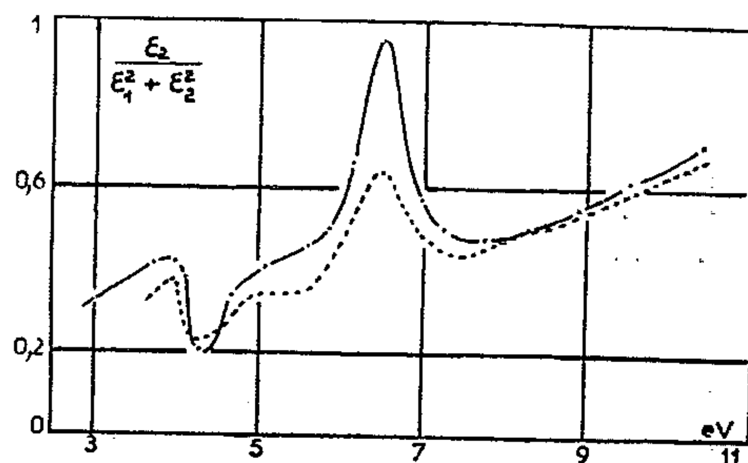


Fig. 4.

très bon avec nos mesures précédentes (courbes en pointillé) et les valeurs obtenues selon la méthode de Kramers-Kronig pour des échantillons de cuivre électrolytique ([6]). La structure signalée précédemment est encore plus prononcée. La courbe représentant les variations de k présente trois maximums à 4,35, 5,4 (au lieu de 5,7 eV) et 7,3 eV. Ceci correspond, pour le coefficient d'absorption $\alpha = 4\pi k/\lambda$, à des maximums à 4,35, 5,6 et 7,2 eV.

La figure 3 représente les variations $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$ (ε_1 et ε_2 étant les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique) pour ce domaine spectral. Les courbes en pointillé sont relatives à nos mesures précédentes. ε_1 s'annule, dans les deux cas, à 7,25 eV; mais le minimum se trouve déplacé de 5,3 à 5 eV. Pour la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique, il apparaît, sur les deux courbes, un maximum très prononcé à 4,3 eV, un autre moins prononcé à 7,3 eV; un troisième maximum plus faible semble exister vers 5,7 eV. La chute, du côté des faibles énergies, est plus importante pour nos mesures que pour celles effectuées avec le cuivre électrolytique (sur nos courbes $2nk$ passe de 4,4 à 1,7 entre 4,3 et 3,7 eV au lieu de 5 à 4,2 pour le cuivre électrolytique). Enfin, nous donnons, sur la figure 4, la fonction perte d'énergie $\varepsilon_1/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ pour nos deux séries de mesures (les courbes en pointillé se rapportent toujours à nos précédentes mesures). La transition de 4,1 eV produit un maximum un peu plus accentué que précédemment. Le maximum de 6,5 eV correspondant aux couches non exposées à l'air est aussi plus prononcé. Nos deux séries de mesures semblent confirmer la position de ce maximum à 6,5 eV : elle s'accorde bien avec le domaine d'incertitude des mesures relatives aux pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans le cuivre (7).

Ces résultats confirment ceux qui avaient été obtenus précédemment par une méthode différente; ils montrent, d'autre part, que l'influence de l'air pour des temps d'exposition courts n'abaisse pas dans de grandes proportions le pouvoir réflecteur des couches de cuivre évaporées sous vide.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) A. SEIGNAC, M. PRIOL et Mme S. ROBIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4948.

(2) R. TOUSEY, *J. Opt. Soc. Amer.*, 29, 1939, p. 235.

(3) K. ISHIGURO, T. SASAKI et S. NOMURA, *Sc. Papers. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 10, 1960, p. 207-215.

(4) J. C. LEMONNIER, M. PRIOL, A. QUEMERAIS et Mme S. ROBIN, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(5) G. B. SABINE, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

(6) H. EHRENREICH et A. R. PHILIPP, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1622.

(7) C. J. POWELL, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 593.

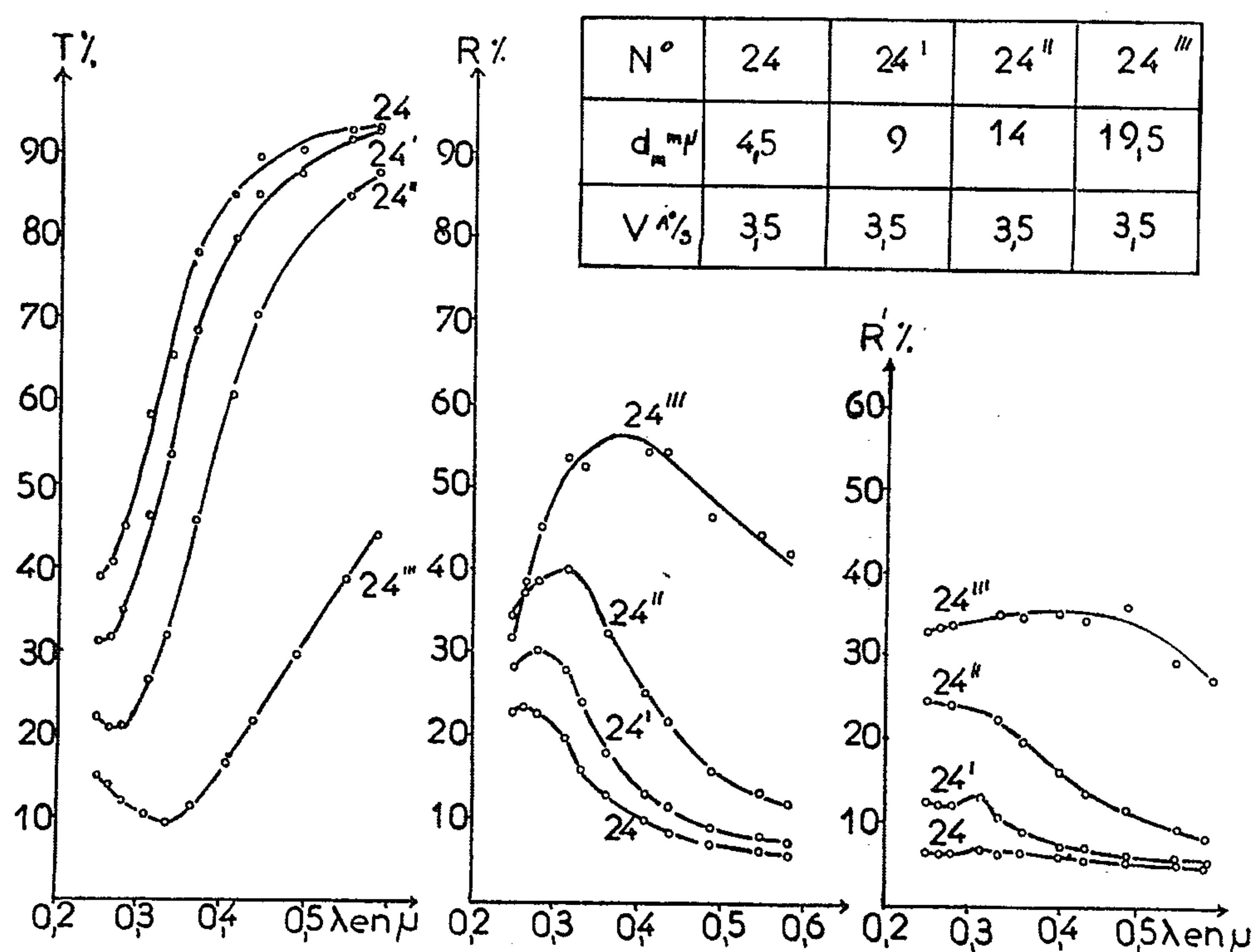
(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces d'indium dans le proche ultraviolet et le visible.* Note (*) de M. **Jacques Richard** et Mme **Cécylia Wesolowska**, présentée par M. Jean Laval.

Mesure des facteurs de réflexion côté air R, côté support R′ et la transmission T de couches minces d'indium dans le domaine de longueurs d'onde 0,25-0,6 μ. On a mis en évidence la présence d'une bande d'absorption dont le maximum se déplace du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches croît.

Introduction. — La mesure des facteurs de réflexion R, R′ et de la transmission T de couches minces d'indium, préparées avec de faibles vitesses de projection, a déjà été faite à l'air par l'un d'entre nous [1] pour des longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 2 μ. Les résultats de ces mesures ont montré que, pour chaque couche, l'absorption augmente lorsque la longueur d'onde diminue, mettant en évidence l'existence d'une bande d'absorption dans l'ultraviolet. Nous nous sommes proposés de poursuivre cette étude dans le domaine de longueur d'onde compris entre 0,25 et 0,6 μ, sous le vide même où les couches ont été obtenues, puis à l'air.

Résultats. — Le dispositif expérimental a été décrit dans un précédent article [2]. L'indium, pur à 99,999 %, était fraîchement taillé à partir d'un lingot, et placé dans un creuset en molybdène. Les vitesses d'évaporation

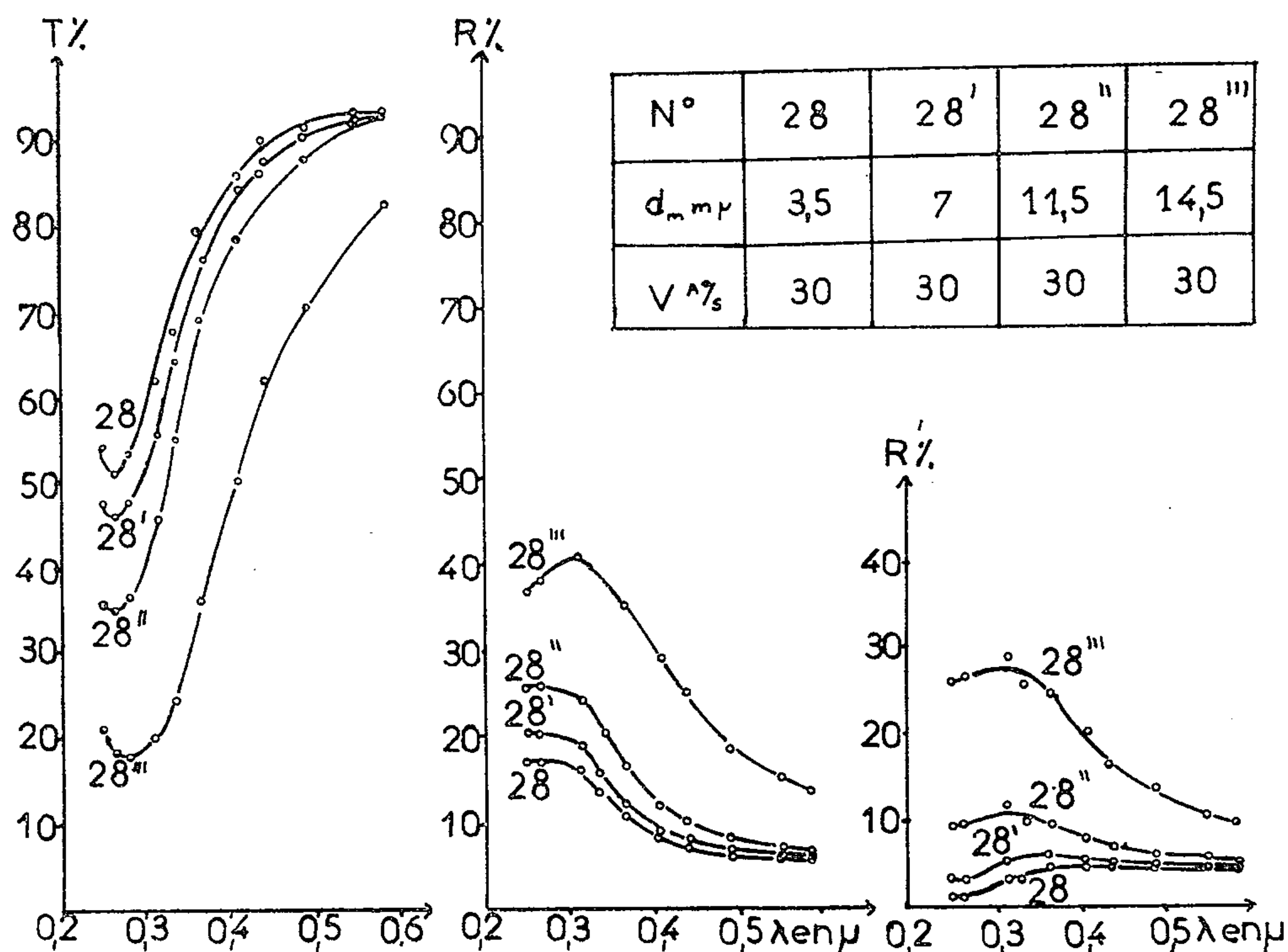


N°	24	24′	24″	24‴
d mμ	4,5	9	14	19,5
V Å/s	3,5	3,5	3,5	3,5

Fig. 1. — Variations avec la longueur d'onde de R, R′ et T (vitesse de projection : 3,5 Å/s).

ont varié depuis 2 Å/mn jusqu'à 110 Å/s. Les mesures ont débuté 30 mn après l'obtention des couches afin d'éviter une évolution, toujours possible, des couches dans les instants qui suivent leur obtention.

La figure 1 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, de R, R' et T pour une série de couches préparées avec une vitesse de projection de 3,5 Å/s. Toutes les couches qui portent le même numéro ont été préparées simultanément grâce à un disque, genre disque de



N°	28	28'	28''	28'''
d mμ	3,5	7	11,5	14,5
V Å/s	30	30	30	30

Fig. 2. — Variations avec la longueur d'onde de R, R' et T (vitesse de projection : 30 Å/s).

Talbot. Les épaisseurs, déterminées par pesée, sont indiquées dans le tableau reporté sur cette figure. Les variations de ces mêmes grandeurs sont représentées pour des couches préparées avec une vitesse de projection 10 fois plus grande, sur la figure 2. On remarque, dans ces deux cas, que l'allure des courbes est la même : T passe par un minimum et R et R' par un maximum. Ces extrémums se déplacent du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches croît.

On a représenté sur la figure 3 les variations, en fonction de la longueur d'onde, de $2\nu\kappa d$ (où ν est l'indice de réfraction de la couche, κ son indice d'extinction et d son épaisseur) pour des couches préparées avec des vitesses de projection différentes. Cette grandeur a été calculée à l'aide de la formule

$$2\nu\kappa d = \frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{n}{n-1}\,\frac{R-R'}{T},$$

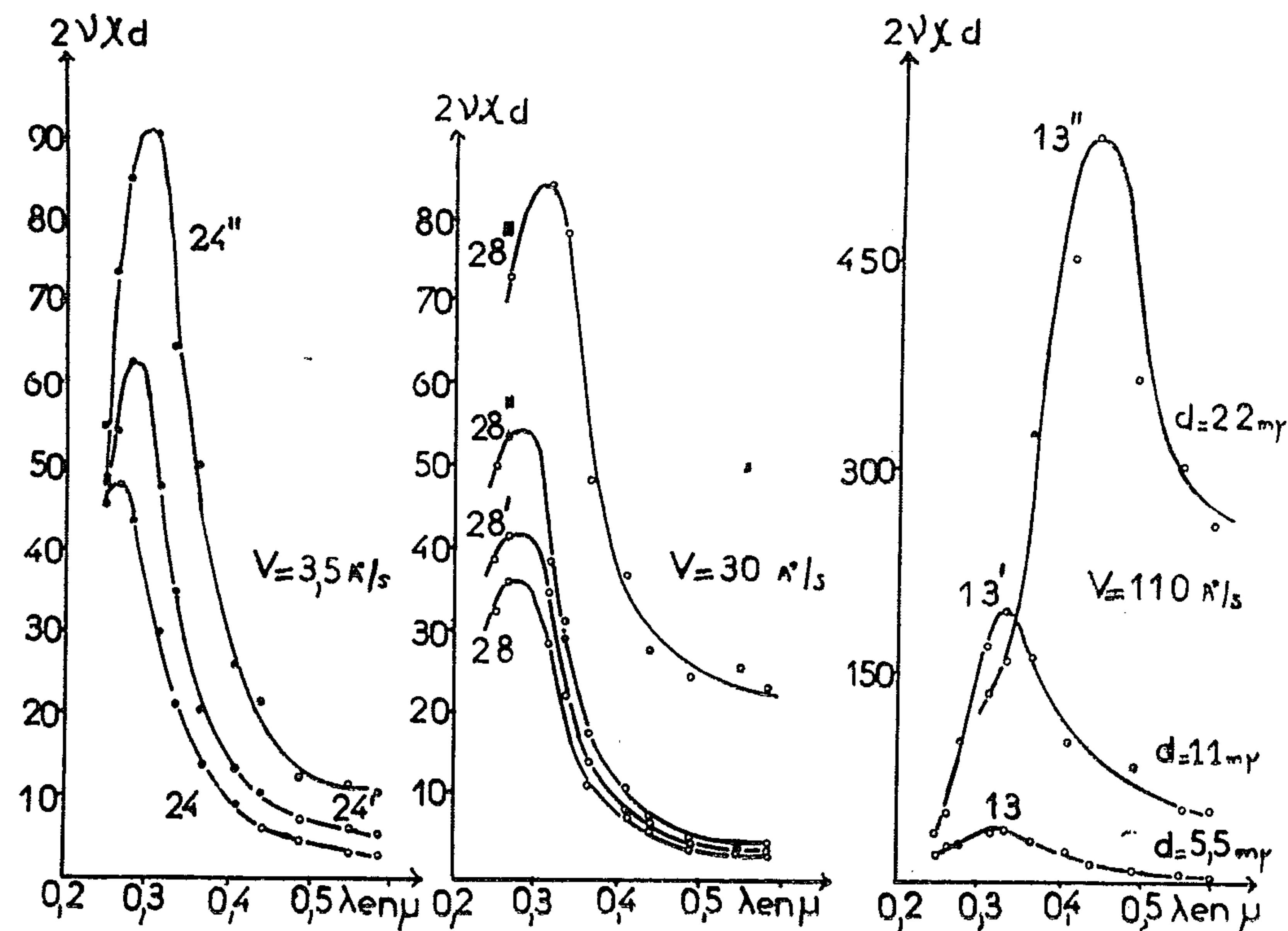
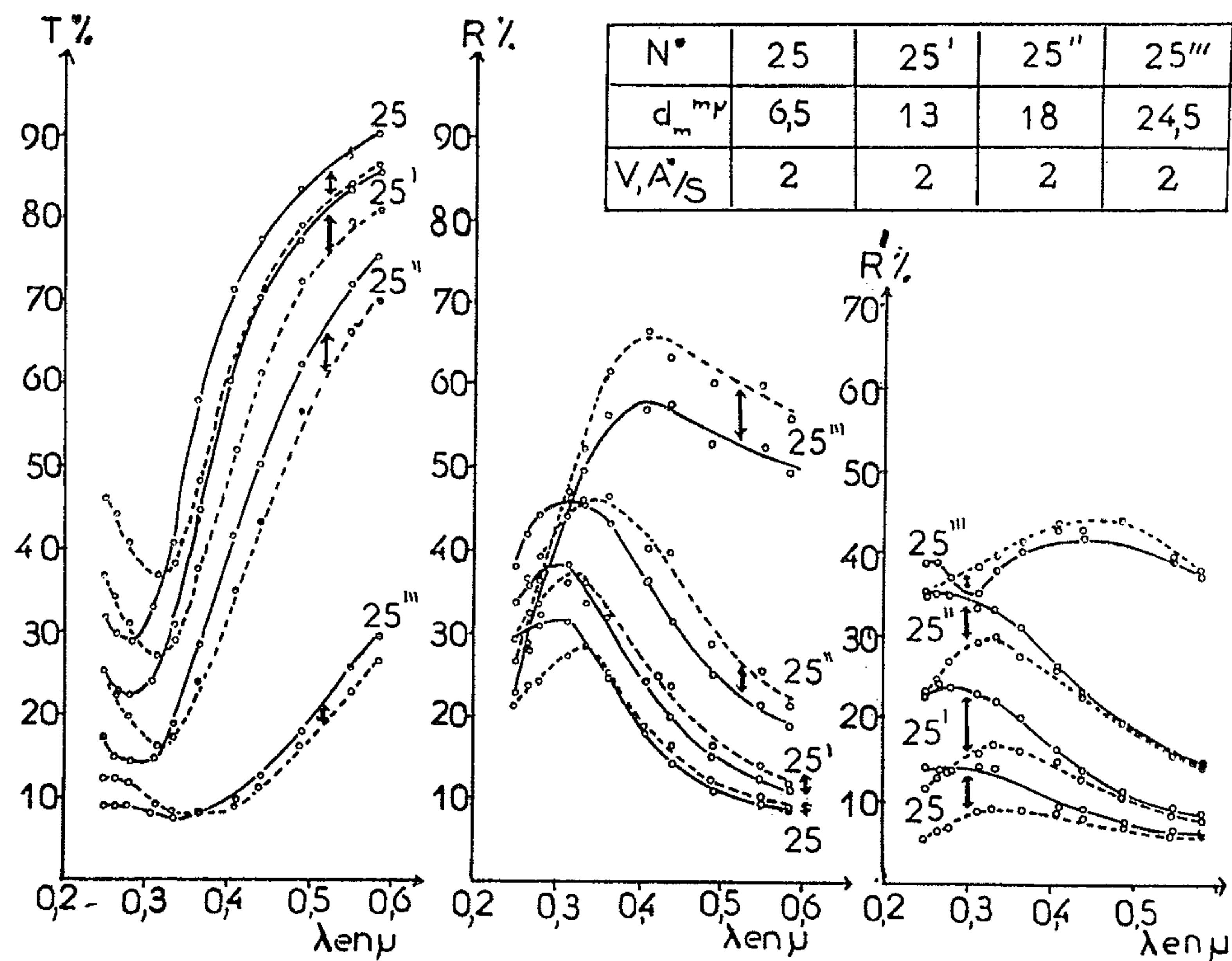


Fig. 3. — Variations avec la longueur d'onde de $2\nu\chi d$ pour différentes vitesses de projection.



N°	25	25'	25''	25'''
d_m mμ	6,5	13	18	24,5
V, Å/s	2	2	2	2

Fig. 4. — Variations avec la longueur d'onde de R, R' et T sous vide (traits pleins) et à l'air (traits interrompus).

dans laquelle n est l'indice du support. Ces courbes montrent que les couches minces d'indium présentent une bande d'absorption dans le proche ultraviolet dont le maximum se déplace du côté des grandes longueurs d'onde quand l'épaisseur croît. La comparaison des courbes relatives à des couches d'épaisseurs comparables semble montrer que l'absorption dépend beaucoup de la vitesse de projection. Nous devons faire, toutefois, une restriction en ce qui concerne les couches n° 13; ces dernières ont, en effet, été déposées sur un support en fluorine, alors que toutes les autres ont été obtenues sur un support en quartz. Cependant, quelle que soit la nature du support, on constate la présence de cette bande d'absorption. Nous ne pouvons pas comparer les résultats obtenus à ceux concernant le métal massif dont les constantes optiques ne sont pas connues. Seules, celles de couches épaisses ($d > 100$ mμ) ont été déterminées par Motulevitch (3) et Burtin (4) entre 0,76 et 10 μ. Dans ce cas, $2\nu\varkappa$ croît avec la longueur d'onde en accord avec la théorie des électrons libres.

La figure 4 représente les variations de R, R′ et T mesurés sous vide (traits pleins) puis à l'air (traits interrompus). On remarque, sur cette figure, que ces grandeurs varient lorsque les couches sont exposées à l'air; la bande d'absorption existe encore mais paraît décalée. Ces résultats sont analogues à ceux que Mme Dobierzewska (5) vient d'obtenir récemment.

Conclusion. — L'étude des couches minces d'indium complète celle que nous avons entreprise sur les couches minces de gallium [(2), (6)] et de thallium (7). Ces trois métaux figurent, en effet, dans la même colonne du tableau de Mendeleieff. Nous avons pu constater que, pris en couches minces, chacun d'eux possède une bande d'absorption dans le proche ultraviolet dont le maximum se déplace du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches augmente. Il semble, enfin, que l'influence de la vitesse de projection sur les propriétés optiques, donc, sans doute, sur la structure des couches, est d'autant plus grande que la température de fusion du métal est plus faible.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) C. Wesolowska, E. Dobierzewska et J. Jakubowski, *Acta Physica Polonica*, 25, n° 4 (sous presse).

(2) C. Wesolowska et J. Richard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2533.

(3) G. P. Motulevitch et A. A. Shubin, *Zh. Eksper. Téor. Fiz.*, S. S. S. R., n° 1, 1963, p. 44.

(4) R. Burtin, *Thèse*, Institut d'Optique, Paris, 1963.

(5) E. Dobierzewska, *Zeszyty Naukowe Politechniki Wroclawskiej*, Fizyka (sous presse).

(6) C. Wesolowska et J. Richard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 147.

(7) C. Wesolowska, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5191.

(*Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés optiques des couches minces de calcium.* Note (*) de MM. **Bernard Robrieux** et **André Carlan**, présentée par M. Jean Laval.

On a mesuré, en incidence normale, les facteurs de réflexion et de transmission de couches minces de calcium, en fonction de leur épaisseur, dans le vide même qui a servi à les préparer. On donne, pour les couches les plus épaisses, l'indice de réfraction ν et l'indice d'extinction χ, déterminés par la méthode de Malé.

Introduction. — A notre connaissance, les études faites sur le calcium n'ont porté que sur des couches très épaisses ([1]). Elles donnent les variations des indices ν et χ en fonction de la longueur d'onde, sans jamais préciser l'épaisseur des couches ([2]). Nous nous sommes donc proposés d'étudier les propriétés optiques des couches minces de calcium en fonction de leur épaisseur.

Préparation des lames. — Les différentes couches de calcium qui ont servi à cette étude ont toutes été préparées dans des conditions identiques. Notamment :

— vitesse de projection comprise entre 4 et 6 mμ/s;
— pression dans l'enceinte voisine de 10^{-5} torr;
— vitesse de rotation du disque de Talbot égale à 510 t/mn.

A chaque projection, on obtenait simultanément quatre couches, dont les épaisseurs étaient des multiples de 1, 2, 3, 4.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([3]), combien les propriétés optiques de ces couches minces de calcium varient dans la première demi-heure qui suit la projection. Nous avons donc commencé les mesures des facteurs de réflexion : côté vide R, côté support R′, ainsi que de la transmission T, 40 mn environ après la projection. La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 5\,500$ Å.

Quarante couches réparties en dix groupes de quatre ont ainsi été étudiées. Leurs épaisseurs massiques E_m ont varié entre 10 et 160 mμ. On a porté les résultats de ces mesures sur une courbe, en fonction de E_m.

Remarque. — A ce sujet, il faut préciser que cette épaisseur a été déterminée par pesée d'une lamelle, en supposant que la masse volumique de la couche projetée est la même que celle du métal massif. Cette lamelle était pesée dans l'air. Or, la couche est totalement oxydée, en quelques minutes, dès que la pression dépasse 10 cm de mercure. Nous avons donc supposé, pour calculer E_m, que le calcium était alors transformé uniquement en CaO. La masse pesée permet, dans ces conditions, de calculer la masse de métal projeté. Mais il est bien évident que cette correction n'est

qu'approximative. Nous étudions actuellement une méthode qui permettra de connaître avec précision le rapport entre la masse pesée et celle du métal.

Il ne faut donc voir dans l'épaisseur massique, telle que nous l'avons déterminée, qu'une indication permettant de rattacher les uns aux autres les résultats relatifs aux différents groupes de couches étudiés.

Résultat. — Les valeurs de R, R′ et T ainsi obtenues sont portées sur un même graphique, en fonction de l'épaisseur obtenue par pesées (*fig.* 1).

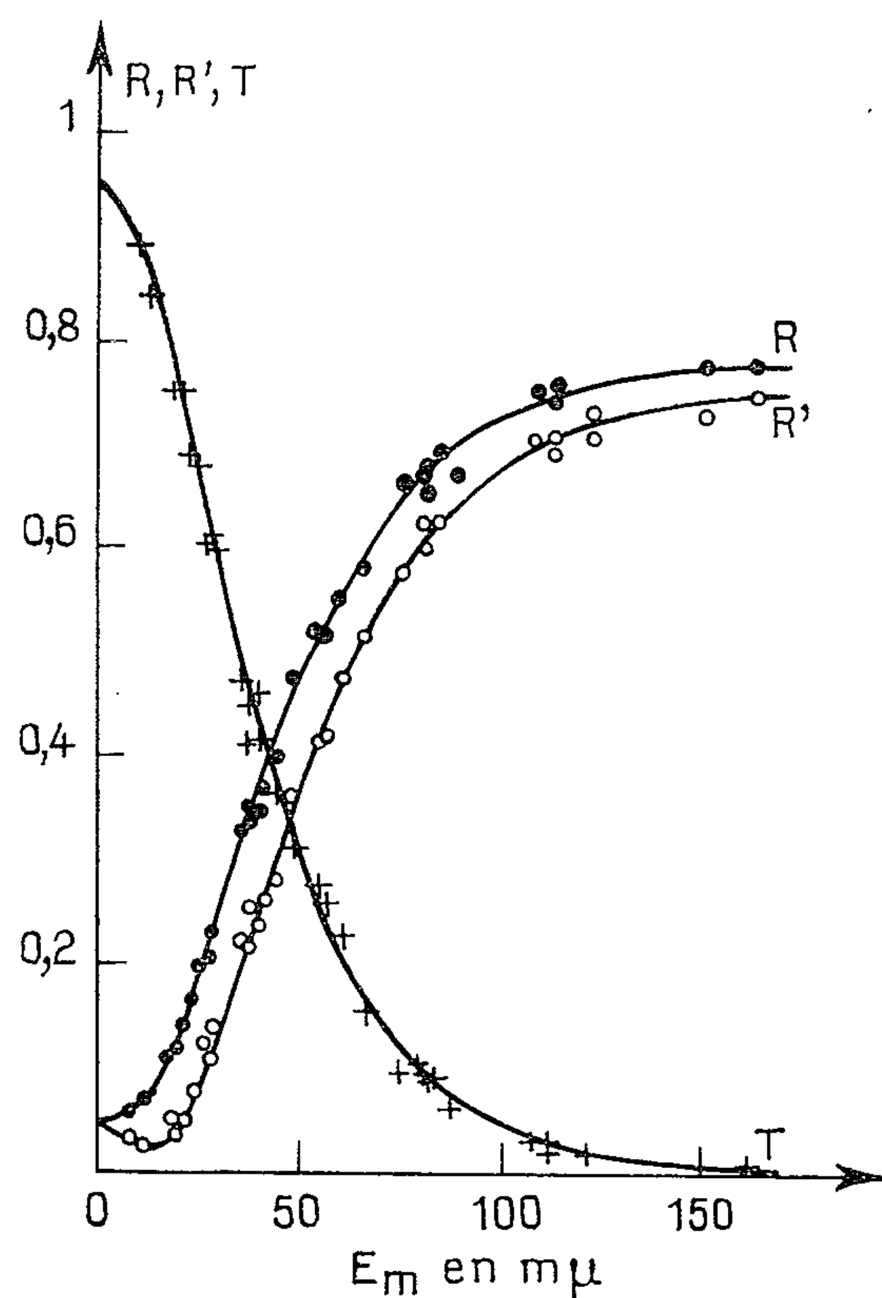


Fig. 1.

Des épaisseurs voisines de groupes de couches différents ont donné des résultats montrant que les mesures étaient reproductibles.

On a calculé, à partir des valeurs mesurées, les coefficients d'absorption :

$$A = 1 - R - T \quad \text{et} \quad A' = 1 - R' - T$$

pour les différentes couches étudiées. Les résultats ont été portés sur le graphique 2.

Avec les valeurs R, R′ et T prises sur le graphique 1, nous avons essayé de déterminer, par la méthode de Malé [1], les constantes ν, χ et d correspondant à différentes épaisseurs massiques. Les déterminations se sont

montrées très délicates pour des épaisseurs inférieures à 50 mμ, étant données les variations assez importantes des propriétés optiques que subissent les couches au cours du temps. La figure 3 donne les valeurs de ν et χ obtenues pour les épaisseurs supérieures à 50 mμ.

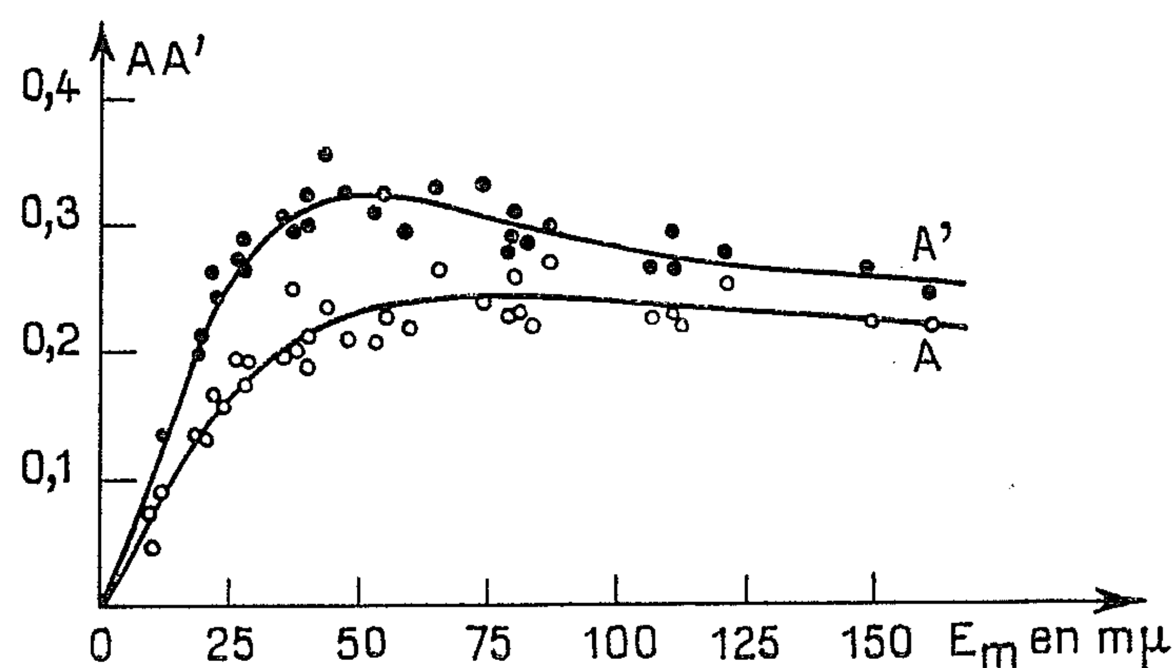


Fig. 2.

Les valeurs trouvées pour l'épaisseur optique *d* permettent de calculer le coefficient de remplissage : $q = E_m/d$. Mais il est nécessaire de connaître l'épaisseur massique avec précision, afin de trouver une valeur qui ait un sens.

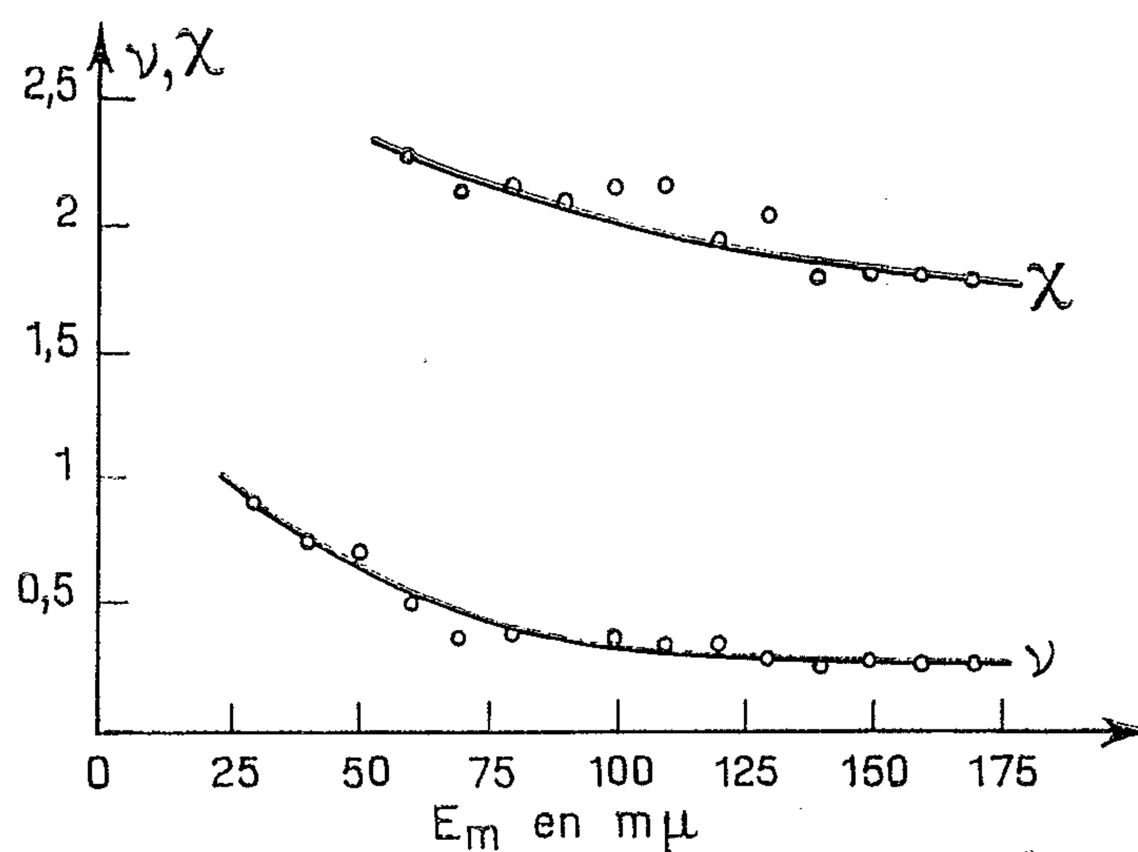


Fig. 3.

On peut cependant affirmer que, pour une épaisseur, déterminée par pesée, supérieure à 80 mμ, ce coefficient est voisin de l'unité.

Conclusion. — Ce travail nous a permis de mesurer toute la difficulté qu'il y a à étudier les couches de calcium, à la pression de 10^{-5} torr, surtout pour les faibles épaisseurs.

D'autre part, le problème de l'épaisseur massique s'est posé à nous de façon très nette. Son étude contribuera à renseigner sur la corrosion des lames très minces de calcium.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) O'BRYAN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 26, 1936, p. 122.

(2) J. RICHARD, *Ann. Phys.* (à paraître).

(3) CARLAN et ROBRIEUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5195.

(4) D. MALÉ, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(*Laboratoire d'Electrotechnique*
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Répartition du potentiel dans les céramiques de titanate de baryum irradiées.* Note (*) de Mme **Geneviève Godefroy**, présentée par M. Jean Wyart.

En utilisant la méthode du fil vibrant on étudie la répartition du potentiel le long d'un échantillon de céramique de titanate de baryum irradié en son milieu. On met en évidence les mouvements des différentes charges créées par irradiation.

Introduction. — La méthode du fil vibrant ([1]) permet d'obtenir l'enregistrement de la répartition du potentiel $V(x)$ le long d'un échantillon diélectrique soumis à une différence de potentiel continue W (x est la distance d'un point de l'échantillon à l'électrode de potentiel le plus bas). Il semble établi que, dans la plupart des échantillons de céramique de titanate de baryum, l'évolution des courbes de potentiel est due à des lacunes de titane fixes réparties avec une densité uniforme et à des lacunes d'oxygène mobiles qui se concentrent au voisinage de l'électrode négative en y créant une charge d'espace. De là, est venue l'idée de créer artificiellement des défauts ponctuels en irradiant la céramique, et d'étudier le déplacement de ces charges.

Technique expérimentale. — L'échantillon de céramique de titanate de baryum parallélépipédique ($L = 2,4$ cm, $l = 1$ cm, $e = 1$ mm) est placé entre deux électrodes planes distantes de L. Une source $^{210}P_0$ est placée de telle façon que l'irradiation se produise sur une largeur de 0,1 mm au milieu de l'échantillon. La durée de l'irradiation est réglable; le nombre de particules α qui atteint la céramique est de 10^5 par seconde ([2]).

Une étude préliminaire permet de choisir des échantillons qui ne contiennent normalement que des charges positives mobiles; on attend que l'échantillon soit « en équilibre » sous la tension W. On mesure la densité P et la mobilité μ des lacunes d'oxygène; on détermine le temps t_r de relaxation diélectrique ($P = 1,0.10^{17}\,m^{-3}$; $\mu = 2,2.10^{-11}\,m^2/V.s$; $t_r = 7,1.10^4$ s).

On procède ensuite à trois séries d'expériences :

Série A : Irradiation unique pendant une durée déterminée T sous la tension $W = 75$ V, suivie d'un retour à l'équilibre sous la même tension W.

Série B : Irradiation comme en A mais suivie d'un retour à l'équilibre après mise des deux électrodes au même potentiel ($W = 0$).

Série C : Plusieurs irradiations successives sous la tension W sans retour à l'équilibre de l'échantillon entre les irradiations.

Résultats expérimentaux de la série A. — La figure 1 montre les répartitions de potentiel le long de l'échantillon. Par dérivation graphique on en déduit le champ électrique $E = -(dV/dx)$ et la densité de charges $\rho = -\varepsilon\varepsilon_0(d^2V/dx^2)$ (*fig.* 2 et 3).

Les courbes 1 sont obtenues tout de suite après irradiation, les courbes 10 sont tracées deux jours après et sont des courbes « d'équilibre » qui n'évoluent plus. Les courbes intermédiaires sont enregistrées à des intervalles de temps variables après l'irradiation.

On montre les faits suivants :

— sur la figure 1, le potentiel est en tout point et à tout instant inférieur au potentiel correspondant à une répartition linéaire; il y a un minimum de potentiel presque nul sur la courbe 1, qui régresse des courbes 1 à 10. La courbe 10 présente sur la moitié gauche une région quasi linéaire;

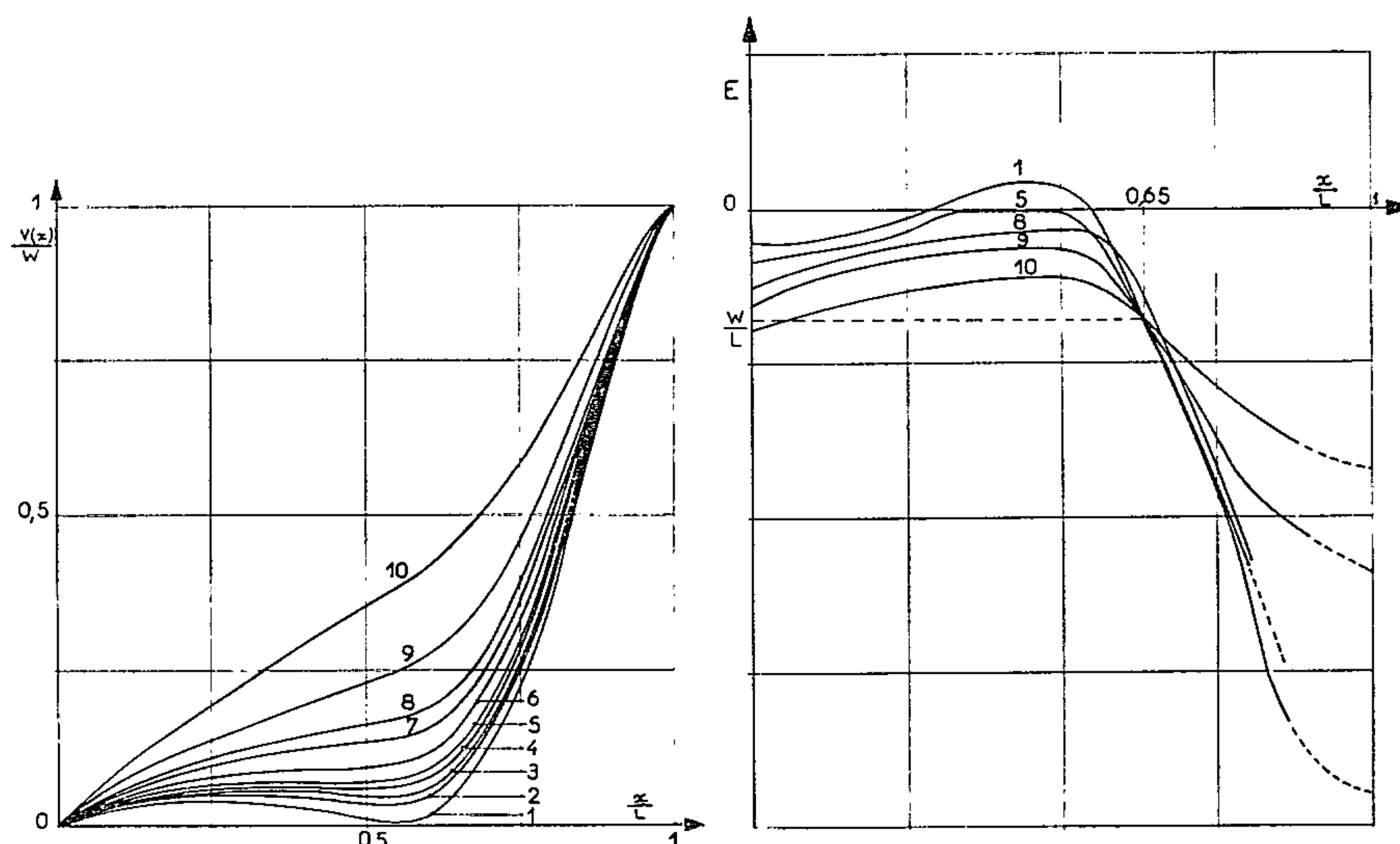


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Irradiation de 2 mn et retour à l'équilibre sous la tension W = 75 V, le début de l'irradiation est pris comme origine des temps; les courbes successives sont prises aux instants $t_1 = 5$ mn, $t_2 = 15$ mn, $t_3 = 25$ mn, $t_4 = 45$ mn, $t_5 = 58$ mn, $t_6 = 2$ h 1 mn, $t_7 = 4$ h 29 mn, $t_8 = 7$ h 36 mn, $t_9 = 1$ jour, $t_{10} = 4$ jours (expérience A).

Fig. 2. — Répartition du champ électrique le long de l'échantillon (expérience A); le champ moyen est $W/L = 3,1.10^3$ V/m.

— sur la figure 2, toutes les courbes de champ électrique se coupent en un même point ($x/L = 0,65$; $E = -W/L$); le champ change deux fois de signe sur la courbe 1; il est pratiquement constant sur la courbe 10 pour $x/L < 0,5$;

— sur la figure 3, la densité de charges s'annule pour toutes les courbes au point $x/L = 0,45$. La charge totale de l'échantillon n'est pas nulle mais fortement négative. La courbe d'équilibre montre que les charges négatives fixes sont en partie disparues du côté de la cathode : l'échantillon ne revient pas dans son état initial, avant irradiation.

Résultats expérimentaux de la série B. — La figure 4 montre qu'après irradiation et remise au même potentiel des deux électrodes la répartition

du potentiel présente un minimum de —50 V (courbe 1) qui régresse à abscisse constante $x/L = 0,7$ suivant une loi logarithmique

$$\log \frac{V}{V_0} = -\frac{t}{\theta}.$$

Le tracé de cette courbe permet de déterminer graphiquement $\theta = 1,5.10^5$ s, soit une valeur deux fois plus grande que le temps de relaxation diélectrique avant irradiation.

Résultats expérimentaux de la série C. — Les figures 5 et 6 donnent les variations du potentiel et de la densité de charge lorsqu'on irradie plusieurs fois l'échantillon, 30 s, puis 3 mn, puis 1 h, sans retour à l'équilibre entre les irradiations.

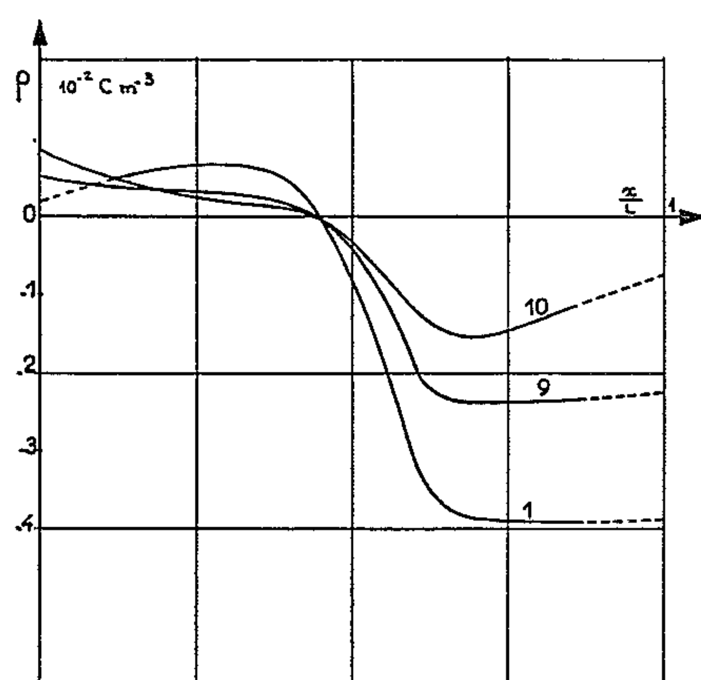


Fig. 3.

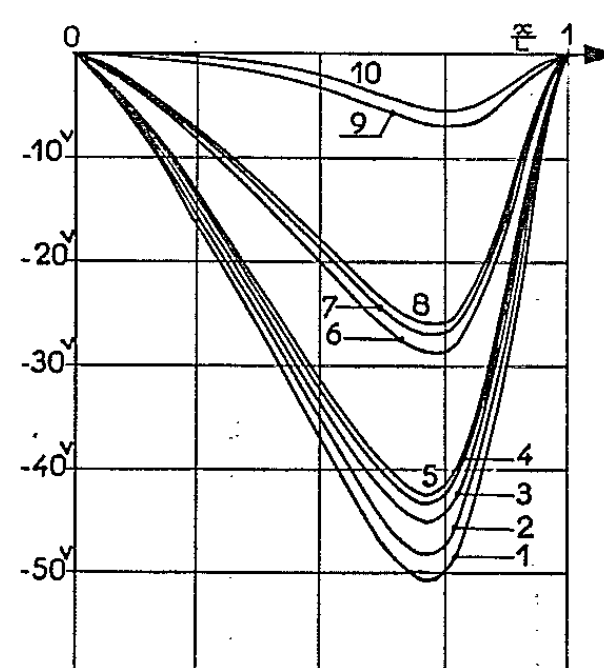


Fig. 4.

Fig. 3. — Répartition de la densité de charge le long de l'échantillon (expérience A).

Fig. 4. — Répartition du potentiel le long de l'échantillon après irradiation sous tension et retour à l'équilibre à la masse (expérience B). L'instant de mise à la masse étant pris comme origine des temps, les courbes successives correspondent aux instants $t_1 = 0$ mn, $t_2 = 59$ mn, $t_3 = 3$ h 9 mn, $t_4 = 4$ h 43 mn, $t_5 = 5$ h 43 mn, $t_6 = 20$ h, $t_7 = 24$ h 30 mn, $t_8 = 27$ h, $t_9 = 3$ jours, $t_{10} = 3$ jours 10 h.

Les deux dernières irradiations ont donné la même répartition de potentiel : il semble donc qu'on atteigne une « courbe limite » pour les longues durées d'irradiation.

La figure 6 montre que la densité de charges positives est pratiquement constante et indépendante de la durée d'irradiation alors que la densité de charges négatives augmente avec cette durée.

Discussion de l'ensemble de ces résultats. — On interprète les résultats en admettant l'hypothèse suivante : les défauts créés par les irradiations sont ponctuels ([3]) et constitués par des interstitiels d'oxygène et de titane. Sous l'action du champ électrique toujours présent au moment de l'irradiation, ces défauts se séparent et progressent vers les électrodes.

Du côté de l'anode, à droite, les interstitiels d'oxygène ne rencontrent que les lacunes de titane préexistantes : ils n'ont pas d'action sur elles.

Leur effet est donc seulement d'augmenter la densité moyenne des charges négatives (*fig.* 3 et 6). Les interstitiels de titane se dirigent vers la cathode. Dans cette moitié gauche, les interstitiels de titane peuvent combler les lacunes préexistantes de titane : la densité moyenne des charges diminue. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'il est impossible de retrouver la densité initiale des charges négatives fixes dans la partie de l'échantillon en contact avec la cathode (*fig.* 3, courbe 10). Les lacunes d'oxygène

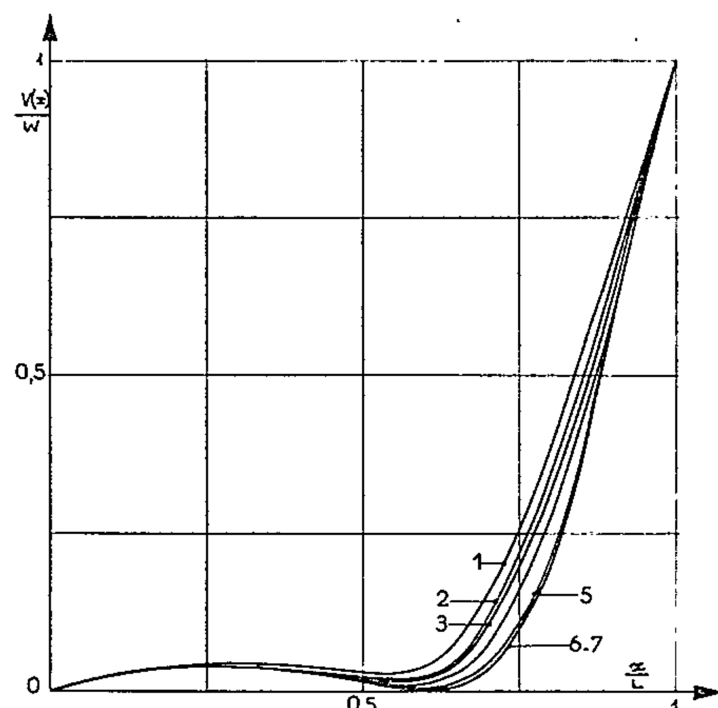


Fig. 5.

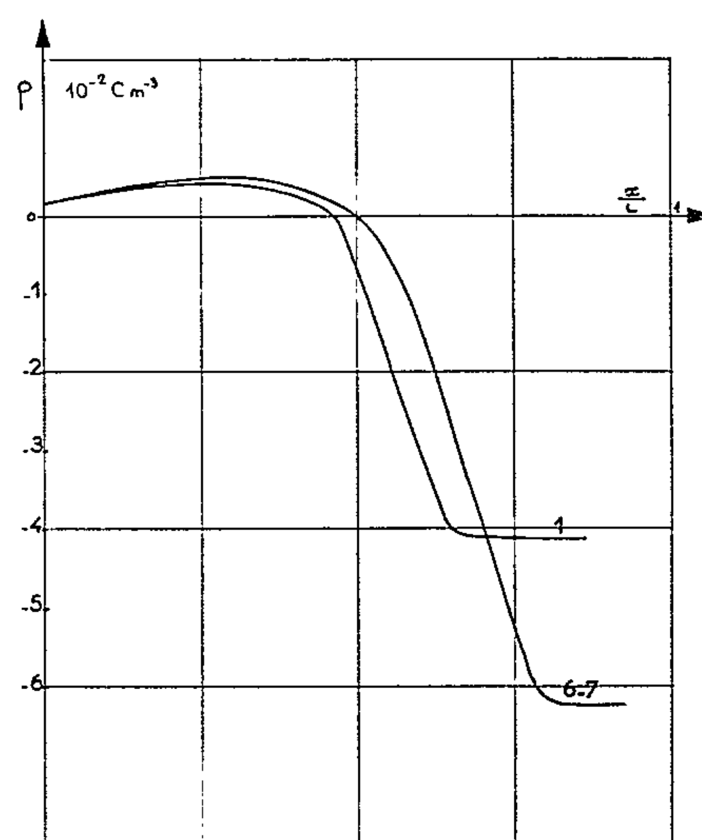


Fig. 6.

Fig. 5. — Répartition du potentiel le long de l'échantillon après plusieurs irradiations successives sous 75 V (expérience C) de durée $T_1 = T_2 = T_3 = 30$ s, $T_4 = 3$ mn, $T_5 = T_6 = T_7 = 1$ h.

Fig. 6. — Répartition des densités de charges le long de l'échantillon après la première irradiation et après les deux dernières longues irradiations (expérience C).

préexistantes accumulées près de la cathode diffusent et neutralisent les charges négatives lorsque les deux électrodes sont ramenées au même potentiel (*fig.* 4).

Ces idées devront être précisées par le calcul de la répartition des potentiels dans des modèles tenant compte de l'existence de plusieurs types de particules mobiles et des processus de recombinaison entre elles.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) G. Godefroy, *Thèse*, Paris, 21 juin 1963.
(2) Bayet, *Physique nucléaire.*
(3) *Colloque de Grenoble* (*J. Phys. Rad.*, 24, n° 7, juillet 1963).

(Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Dijon.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effets de transport dans les alliages semi-conducteurs* Bi-Sb. Note (*) de MM. **Subramania Aiyah Srinivasan** [1] et **Michel Rodot**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Tandis que le bismuth et l'antimoine purs sont des semi-métaux, leurs alliages $Bi_{1-x}Sb_x$, pour $0{,}05 < x < 0{,}4$, sont des semi-conducteurs de petite largeur de bande interdite [ΔE est maximal pour $x = 0{,}12$ et vaut 0,014 eV d'après Jain [2]]. Leurs propriétés thermoélectriques ont été étudiées par Wolfe et Smith [3], qui ont montré leur intérêt comme thermoéléments à basse température. La conductivité σ et le pouvoir thermoélectrique Q varient fortement par application d'un champ magnétique transversal. Les effets galvano et thermomagnétiques ont été étudiés pour quelques monocristaux [[3], [4]], et semblent ne pouvoir être expliqués que comme des effets ambipolaires, c'est-à-dire liés à la présence simultanée d'électrons et de trous : ces monocristaux étaient en effet de type *p* à basse température et passaient de type *n* à température ambiante. Les propriétés individuelles des électrons et des trous (tenseur de masse effective, mécanismes de relaxation) sont encore peu connues : m^* a été déterminé pour les électrons dans le bismuth [5] (la masse effective de densité d'états est $m_n = 0{,}05\ m$) et l'indice de dispersion r, déduit de la loi mobilité-température [2] comme de la relation entre Q et σ [4], est voisin de $-0{,}5$ pour $x \simeq 0{,}08$, valeur compatible avec les mécanismes d'interaction électrons-phonons acoustiques ou électrons-désordre du réseau.

Le présent travail a pour but d'étudier plus en détail les effets ambipolaires en faisant varier la pureté au moyen d'addition d'accepteurs : Pb [déjà cité par [3]] ou In. Les effets électroniques purs ont été mesurés pour des échantillons bruts de fusion ou dopés par Te. Nous avons choisi de mesurer des échantillons polycristallins, car les masses effectives de densité d'états, aussi bien que l'indice de dispersion, peuvent être déduits de telles mesures. Chaque échantillon contenait un nombre suffisant de cristaux pour pouvoir être considéré comme isotrope. Des monocristaux ont été aussi préparés (par Mme H. Rodot) et quelques-uns ont été mesurés dans un but de comparaison. La théorie des effets galvano et thermomagnétiques simples et ambipolaires est bien connue [*cf.* par exemple [6]] et l'application de ces effets à la détermination de m^* et r pour des semi-conducteurs à faible ΔE a été étudiée en particulier par l'un de nous [7].

Résultats. — Parmi une vingtaine d'échantillons étudiés, nous donnerons les propriétés complètes d'une série de cinq échantillons $Bi_{0,92}Sb_{0,08}$: constante de Hall (*fig.* 1), mobilité de Hall (*fig.* 2), magnétorésistance (*fig.* 3), pouvoir thermoélectrique (*fig.* 4), coefficient de Nernst (*fig* 5). On constate la variation régulière des propriétés : les échantillons ayant 0,5, 1 et 1,5 % de plomb sont progressivement enrichis en trous et montrent des effets

ambipolaires typiques. L'échantillon simplement fondu (noté « BiSb ») reste de type n entre 77 et 350°K, mais passerait de type p aux plus basses températures, comme le montrent les courbes Q(T) et $\Delta\rho/\rho(T)$; l'échantillon dopé au tellure ne présente aucun effet ambipolaire, la conduction y est purement électronique. Des échantillons plus purs, de propriétés intermédiaires entre ces deux derniers, ont été obtenus par fusion de zone, mais ils étaient toujours monocristallins, et ne peuvent donc être comparés aux autres (*fig.* 6).

Dans le domaine de la *conduction purement électronique*, on observe une variation $\mu(T)$ de la forme $\mu \propto T^{-s}$, avec $s = 1{,}5$, et un signe positif de la constante de Nernst, confirmé par un signe négatif de l'effet magnéto-

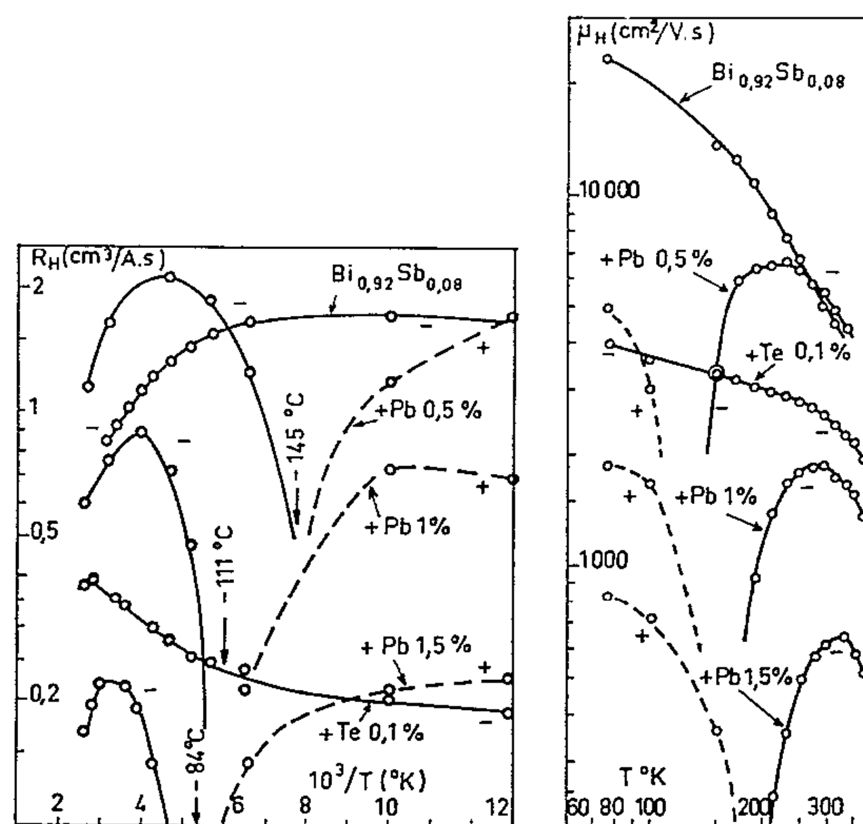


Fig. 1. Fig. 2.

thermoélectrique Q(H) — Q(o) : ces données indiquent que l'indice de dispersion est négatif, et la valeur $r = -1/2$ est la plus probable. Dans ces conditions, l'analyse des courbes Q(T) et $R_H(T)$ pour les échantillons BiSb et BiSb + 0,1 % Te peut être conduite au moyen des formules

$$Q = -\frac{k}{e}\left[2\frac{\mathcal{F}_1(\eta)}{\mathcal{F}_0(\eta)} - \eta\right]; \qquad R_H = -\frac{3\pi}{8e}\,\frac{1}{N_c \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta)},$$

où $\eta = \zeta/kT$, ζ est la hauteur du niveau de Fermi au-dessus du bas de la bande de conduction, $N_c = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2}$ et

$$\mathcal{F}_i(\eta) = \frac{1}{\Gamma(i+1)}\int_0^\infty \frac{x^i\,dx}{1+\exp(x-\eta)}$$

Lorsque $\eta \geq 10$, les intégrales tendent vers des fonctions puissance (approximation métallique) : $\mathcal{F}_i(\eta) \to \eta^{i+1}/\Gamma(i+2)$.

De Q et R_H, on déduit ζ et m_n/m_0 :

		T (°C).			
		— 160.	— 100.	0.	+ 60.
$\frac{m_n}{m_0}$	$Bi_{0,92}Sb_{0,08}$	0,20	0,18	0,15	0,14
	BiSb + 0,1 % Te......	0,20	0,185	0,15	0,145

Sans préjuger de la variation exacte de m_n avec T (à cause des imprécisions des mesures), on peut en conclure que $m_n = -0{,}17 \pm 0{,}03)\, m_0$ dans ce domaine de température; le sens de variation de m_n avec T peut être interprété comme dû à la variation de ΔE avec T, qui, en valeur relative, doit être très élevée pour un matériau à très petit ΔE. Dans le cadre de cette interprétation, il semblerait que la déviation de la bande, par rapport à la forme parabolique, n'est pas importante.

On peut alors calculer une valeur théorique de la constante de Nernst B, qui se trouve être de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée (écart inférieur à 10 % vers — 160° pour l'échantillon dopé au tellure). Ceci ne doit

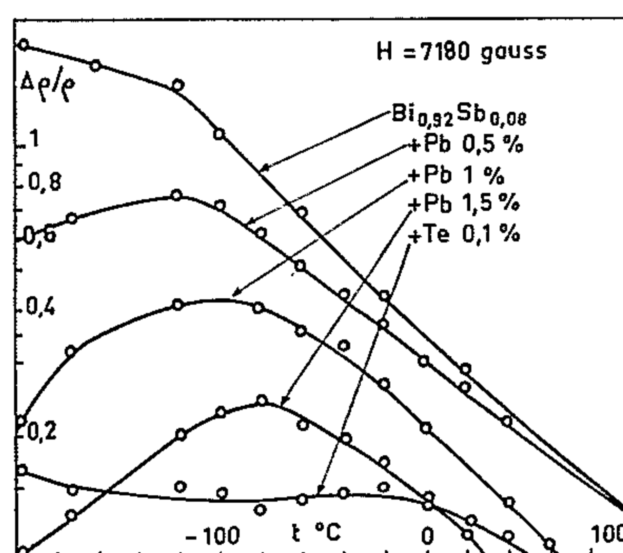


Fig. 3.

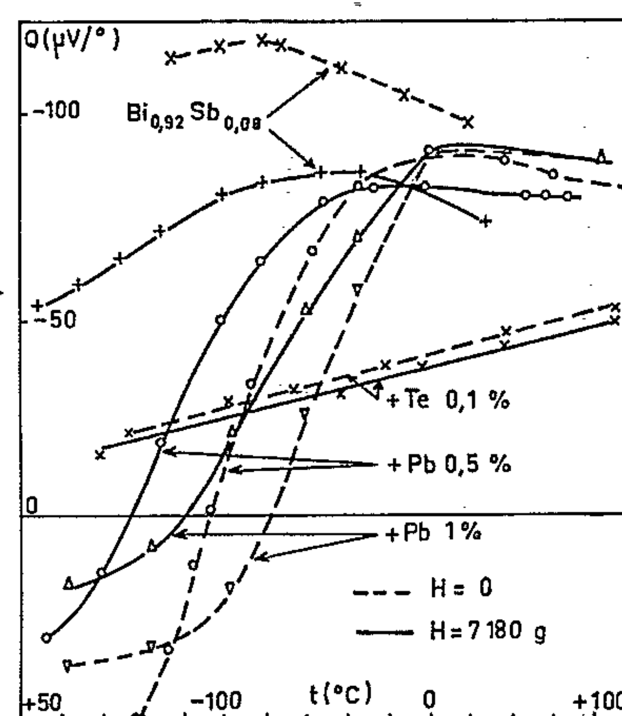


Fig. 4.

être considéré que comme une heureuse coïncidence, parce que B dépend très fortement de r (qui peut aux basses températures s'écarter de sa valeur — 0,5) et d'une éventuelle non-parabolicité de la bande même très petite.

La conduction uniquement par trous se manifeste dans les échantillons riches en plomb, aux basses températures. Le signe de l'effet Nernst montre alors que, pour les trous aussi, $r < 0$.

Dans le domaine de la *conduction ambipolaire*, les courbes $R_{\shortparallel}(T)$ conduisent à une valeur du rapport des mobilités $b = \mu_n/\mu_p$ égale à 6. Le signe et la variation avec T de B et de ΔQ sont conformes à la théorie. Pour une interprétation quantitative, nous avons tenté d'appliquer les formules valables pour deux particules, de masse m_n et m_p. En se limitant au point où $R_{\shortparallel}$ est nul par compensation et en négligeant les effets simples devant les effets ambipolaires, ces formules sont :

Conductivité :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p;$$

Pouvoir thermoélectrique :

$$Q_\sigma = Q_n \sigma_n + Q_p \sigma_p;$$

Magnétorésistance :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{H^2}} = R_{Hn}\sigma_n\sqrt{\frac{\sigma_n}{\sigma_p}} = R_{Hp}\sigma_p\sqrt{\frac{\sigma_p}{\sigma_n}};$$

Constante de Nernst :

$$B\sigma = (Q_n - Q_p)\,\mu_n\sigma_n.$$

Au moyen de ces quatre effets mesurés, on peut penser déterminer σ_n, σ_p, η et μ_n, d'où toutes les autres grandeurs peuvent être déduites. Mais ce calcul aboutit à des valeurs inadmissibles de η, μ_n et μ_p (typiquement $\eta \simeq 7$ et $\mu_p > \mu_n$ en contradiction avec le résultat ci-dessus). Nous en concluons que la suggestion de Jain [2] selon laquelle coexistent des trous « légers » et des trous « lourds » est probablement valable. Les trous « légers »

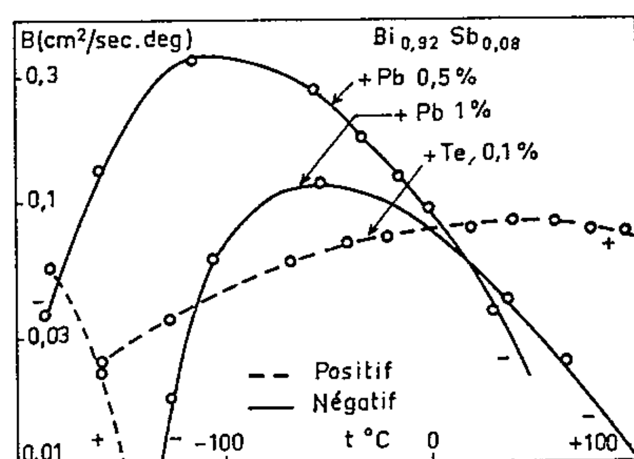


Fig. 5.

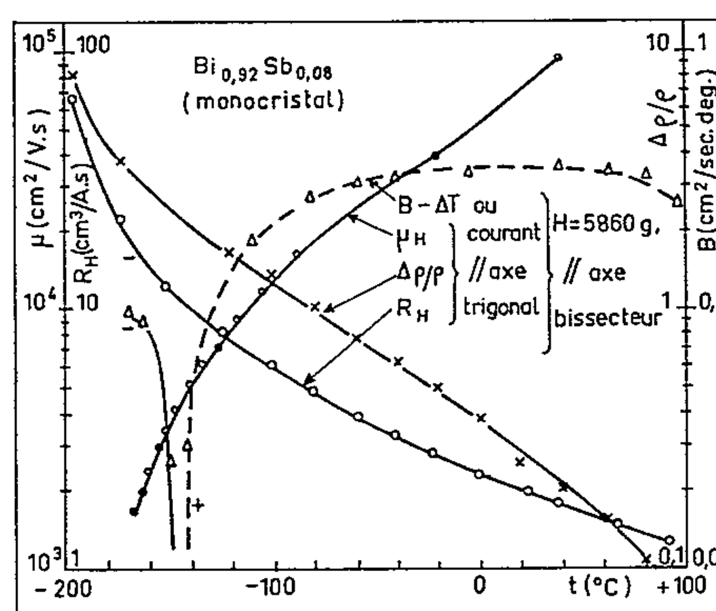


Fig. 6.

influent peu sur σ et Q, mais déterminent essentiellement $\Delta\sigma$ et B. Les formules sont alors à modifier, et comprennent trop de paramètres pour permettre une interprétation quantitative.

Conclusions. — Pour l'alliage $Bi_{0,92}Sb_{0,08}$, les électrons ont une masse effective moyenne $m_n/m_0 = 0,17 \pm 0,03$, décroissant légèrement avec la température entre 100 et 350°K, et un indice de dispersion voisin de — 0,5. Le rapport des mobilités d'électron et de trou est égal à 6. La coexistence de deux bandes de valence est nécessaire pour rendre compte des effets ambipolaires.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) Détaché de Atomic Energy Establishment, Bombay.

(2) A. L. Jain, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1518.

(3) G. E. Smith et R. Wolfe, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 841; R. Wolfe et G. E. Smith, *Proc. Int. Conf. Phys. Semi-cond.* (Exeter, 1962), p. 771.

(4) M. E. Ertl et D. W. Hazelden, *Proc. Int. Conf. Phys. Semi-cond.* (Exeter, 1962) p. 777.

(5) H. J. Goldsmid, J. S. Dhillon et D. Shoenberg, *Trans. Roy. Soc.* (London), A, 248, 1955, p. 1.

(6) M. Rodot, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1085.

(7) M. Rodot, H. Rodot et R. Triboulet, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2254.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Un nouvel aspect des domaines interdits.* Note (*) de M. **Gérard von Eller**, présentée par M. Jean Wyart.

Soit

$$U(\mathbf{h}) = |U(\mathbf{h})| e^{i\alpha_{\mathbf{h}}} = \sum_j n_j e^{i2\pi \mathbf{h}\mathbf{x}_j}$$

($\mathbf{h}$, indice cristallographique uni-, bi- ou tridimensionnel; $\alpha_{\mathbf{h}}$, phase; n_j, rapport du nombre d'électrons de l'atome j au nombre total d'électrons contenus dans la maille; $\mathbf{x}_j$, coordonnée atomique uni-, bi- ou tridimensionnelle) l'expression des facteurs de structure unitaires relatifs à une structure cristalline « ponctualisée ». Un déterminant de Karle et Hauptman $|\mathbf{U}|$ est alors défini comme module d'une matrice proprement hermitique $\mathbf{U}$ d'éléments $U(\mathbf{h}_{lc})$ tels que

$$\mathbf{h}_{lc} = \mathbf{h}_{l1} - \mathbf{h}_{1c} \quad (l,\ c,\ \text{numéros de ligne et de colonne}).$$

La résolution des structures cristallines, requerrant à la fois la connaissance des $|U(\mathbf{h})|$, qui sont fournis par l'expérience, et des phases $\alpha_{\mathbf{h}}$, qui ne le sont pas, fait usage du caractère défini positif des déterminants de Karle et Hauptman pour fixer, ou du moins circonscrire, les valeurs de ces dernières.

Cette recherche exploite implicitement l'information du caractère positif des n_j et procède par éliminations : un $|\mathbf{U}|$ négatif exclut l'hypothèse de phases liée à ses éléments, car elle ne laisse subsister, dans la maille cristalline, aucune place pour des atomes (un $|\mathbf{U}|$ positif ne fournit pas de renseignement de phases).

Mais on peut faire jouer des informations plus précises, telles que la valeur individuelle de chaque n_j, le groupe spatial et les configurations partielles ou totale de la molécule. En effet, si un $|\mathbf{U}|$ affecté d'une hypothèse de phases correcte est positif pour les N atomes d'une structure, il doit en aller de même pour $|\mathbf{U}(j)|$ d'éléments $\mathbf{U}(\mathbf{h}_{lc}) - n_j e^{i2\pi \mathbf{h}_{lc}\mathbf{x}_j}$, relatif à N — 1 atomes seulement, l'atome j étant supposé retiré. Développé, $|\mathbf{U}(j)|$ s'exprime sous forme d'une série de Fourier de la maille cristalline impliquant l'information de la grandeur n_j : lorsqu'on fera varier $\mathbf{x}_j$, il n'y aura pas de place pour l'atome j chaque fois que le déterminant sera négatif (domaines interdits). Il peut aussi se produire que $|\mathbf{U}(j)|$ s'avère négatif pour tout $\mathbf{x}_j$, permettant ainsi d'éliminer une hypothèse de phases fausse liée à un $|\mathbf{U}|$ cependant positif.

A titre d'exemple $|\mathbf{U}(j)|$ pour l'ordre 3 s'exprime par

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}(j)|_3 = & (1-n)(1-|U_{21}|^2-|U_{31}|^2-U_{32}|^2) \\ & + 2|U_{21}U_{32}U_{31}|\cos(\alpha_{21}+\alpha_{32}-\alpha_{31}) \\ & - 2n_j|U_{21}U_{32}-U_{31}|\cos(2\pi\mathbf{h}_{31}\mathbf{x}_j-\varphi_{2,13}) \\ & - 2n_j|U_{12}U_{31}-U_{32}|\cos(2\pi\mathbf{h}_{32}\mathbf{x}_j-\varphi_{1,23}) \\ & - 2n_j|U_{31}U_{23}-U_{21}|\cos(2\pi\mathbf{h}_{21}\mathbf{x}_j-\varphi_{3,12}), \end{aligned}$$

où $\varphi_{\beta,\gamma\delta} = \arg(U_{\beta\gamma}U_{\delta\beta}-U_{\delta\gamma})$, $\beta\gamma$, etc. étant mis pour $\mathbf{h}_{\beta\gamma}$, etc.

Aucune raison n'incite à se limiter à soustraire la contribution d'un seul atome, mais il ne faut pas perdre de vue qu'on multiplie de la sorte, en général, le nombre de dimensions de la fonction $|\mathbf{U}(jk\ldots)|$ étudiée, car les différents $\mathbf{x}_j$ sont en principe des variables indépendantes. Ainsi l'ordre 2 fournira pour deux contributions soustraites :

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}(jk)|_2 = & (1-2n_j)(1-2n_k) - |U(\mathbf{h})|^2 - 2n_1n_2 \\ & + 2n_j|U(\mathbf{h})|\cos(2\pi\mathbf{h}\mathbf{x}_j-\alpha_{\mathbf{h}}) \\ & + 2n_k|U(\mathbf{h})|\cos(2\pi\mathbf{h}\mathbf{x}_k-\alpha_{\mathbf{h}}) \\ & - 2n_jn_k\cos 2\pi\mathbf{h}(\mathbf{x}_j-\mathbf{x}_k), \end{aligned}$$

série de Fourier qui possède six dimensions si $\mathbf{x}_j$ et $\mathbf{x}_k$ en ont trois.

Néanmoins on ne change rien au nombre de dimensions en soustrayant les contributions d'atomes que rend dépendants, soit l'effet de la symétrie (information du groupe spatial), soit celui de liaisons rigides orientées (configuration moléculaire). En particulier, on peut avec avantage se servir de vecteurs interatomiques $\mathbf{x}_{kj} = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j$ identifiés sur un diagramme de Patterson et soustraire des quantités telles que

$$n_j e^{i2\pi\mathbf{h}_{lc}\mathbf{x}_j} + n_k e^{i2\pi\mathbf{h}_{lc}(\mathbf{x}_j+\mathbf{x}_{kj})};$$

$\mathbf{x}_j$ est alors la seule variable et l'on introduit l'information des deux grandeurs n_j et n_k.

Ce nouveau mode de dérivation conduit à des domaines interdits équivalents à ceux déjà décrits ([1]). Pour une seule contribution soustraite on vérifie en effet qu'il existe entre $c(\mathbf{x}_j)$ et $|\mathbf{U}(j)|$ la relation suivante :

$$n_j c(\mathbf{x}_j) = 1 - \frac{|\mathbf{U}(j)|}{|\mathbf{U}|}.$$

Cependant, outre qu'elles autorisent une compréhension directe de la notion de domaine interdit, les fonctions $|\mathbf{U}(j\ldots)|$ ouvrent des horizons neufs du fait qu'elles restent en toutes circonstances faciles à calculer [le calcul de $c(\mathbf{x}_j)$ devient très laborieux dès que les coordonnées de plusieurs atomes entrent en jeu], et c'est pourquoi il convient de leur accorder la préférence.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) G. von Eller, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 590.

(Laboratoire de Rayons X de l'I.R.C.H.A.,
12, quai Henri-IV, Paris, 4e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétochimique des hydroxydes de nickel.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie et **Jean Labat**.

Les hydroxydes de nickel ont été préparés par voie chimique et étudiés magnétiquement afin de pouvoir analyser le mécanisme de l'oxydation électrochimique de $Ni(OH)_2$ et par conséquent le processus de charge et de décharge de l'électrode positive des accumulateurs alcalins.

Oxydation chimique [1]. — Les composés étudiés ont été préparés par précipitation d'une solution de nitrate de nickel par la soude et oxydation simultanée de $Ni(OH)_2$ formé par divers oxydants (persulfate, hypochlorite et hypobromite de sodium). Les précipités sont ensuite lavés à l'eau glacée jusqu'à disparition complète de l'alcalinité et séché sous vide.

Nous avons déterminé par analyse chimique, le degré d'oxydation (exprimé par le rapport O_{actif}/Ni) de ces composés et leur susceptibilité magnétique χ_{Ni}^{25} à 25°C, corrigée du diamagnétisme et ramenée à 1 at-g de nickel. La variation de χ_{Ni}^{25} en fonction du pouvoir oxydant est linéaire [2] et est représentée par le segment AB (*fig.* 1) dont les extrémités ont pour ordonnées les susceptibilités respectives de Ni (II) dans $Ni(OH)_2$, soit $4\,720.10^{-6}$ et de Ni (III) dans β-NiOOH, soit 1320.10^{-6}.

Nous avons pu constater que les préparations précédentes ont un rapport O_{actif}/Ni toujours inférieur à 0,5, c'est-à-dire que le degré d'oxydation reste toujours inférieur à celui de l'hydroxyde de nickel trivalent alors que la quantité maximale d'oxydant utilisé était suffisante pour obtenir NiO_2; mais, quand on connaît les travaux de Besson [3] et de Glemser et Einerhand [4] relatifs à la stabilité des hydroxydes supérieurs de nickel, il est logique de conclure à une décomposition notable au cours de la préparation, pendant le lavage et le séchage, des produits initialement formés.

Afin d'étendre nos mesures au-delà des limites précédentes, nous avons mis au point une méthode magnétique décrite dans une Note précédente [5] et permettant de déterminer la susceptibilité d'un précipité au sein de sa liqueur mère.

La précipitation a été réalisée directement dans le tube de mesure en utilisant les mêmes oxydants que précédemment et, après un repos de quelques heures pour permettre au précipité de se rassembler par décantation au fond du tube, nous avons, tout d'abord, déterminé sa susceptibilité χ_{Ni}^{25} et ensuite, immédiatement après les mesures magnétiques, son degré d'oxydation; nous avons représenté la variation de χ_{Ni}^{25} en fonction du rapport O_{actif}/Ni des composés ainsi obtenus sur la figure 1.

Grâce à cette méthode, il est possible d'atteindre des degrés d'oxydation plus élevés (jusqu'à $O_{actif}/Ni = 0{,}75$ environ), ce qui est en faveur de l'existence de NiO_2 encore contestée à ce jour; par extrapolation

à $O_{actif}/Ni = 1$, on obtient ainsi pour Ni (IV) une susceptibilité approximativement nulle (point C), ce qui est en accord avec le fait que les électrons de Ni (IV) sont appariés. On obtient, par ailleurs, pour un même degré d'oxydation, une susceptibilité supérieure à celle obtenue par la méthode précédente. Les points expérimentaux se situent tous, à l'exception de ceux qui se rapportent au persulfate, à l'intérieur du triangle ABC : ceci met en évidence la présence d'ions Ni (IV) dès le début de l'oxydation alors qu'au cours d'une oxydation progressive de Ni (II) en Ni (III) et Ni (IV), les points s'alignent sur AB et BC (cas du persulfate). Il convient

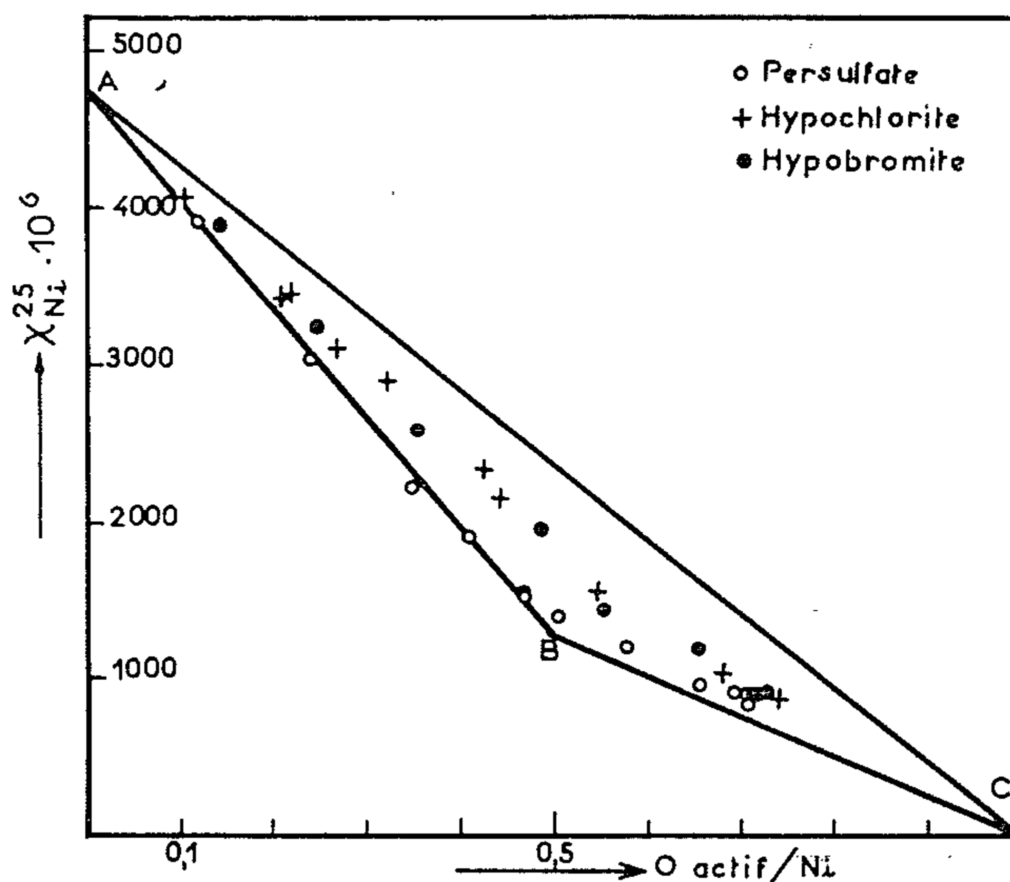


Fig. 1.

de noter qu'en connaissant les susceptibilités χ_1, χ_2 et χ_3 de Ni (II), Ni (III) et Ni (IV) et le rapport O_{actif}/Ni des précipités, on peut, par application de la loi d'additivité des susceptibilités magnétiques calculer les proportions dans lesquelles se trouve engagé le nickel dans les différents états de valence. Ainsi, il est possible de connaître le produit initial de la précipitation que nous n'aurions pu atteindre par une autre méthode classique de mesure de susceptibilité magnétique.

Oxydation électrochimique ([1]). — Des électrodes de platine fritté ont été imprégnées de $Ni(OH)_2$ à l'aide d'une solution de nitrate de nickel précipitée par la soude et polarisées positivement et négativement en milieu alcalin. Après avoir prélevé l'électrode en cours de charge et de décharge, nous avons déterminé la susceptibilité χ^{25}_{Ni} et le rapport O_{actif}/Ni de l'hydroxyde de nickel ainsi formé (*fig.* 2).

Tout d'abord, nous pouvons constater une profonde analogie entre l'oxydation chimique et électrochimique de $Ni(OH)_2$ qui se manifeste, dès le début de l'oxydation, par l'apparition d'ions Ni (IV) mise en évidence sur la figure 2 par la position des points expérimentaux à l'intérieur du triangle ABC.

D'autre part, les points expérimentaux relatifs à la charge, très proches du côté AC, semblent montrer que l'oxydation électrolytique de Ni (II) conduit directement à Ni (IV) sans passer par le stade intermédiaire de Ni (III); l'écart entre la droite expérimentale et le segment AC révélant une faible proportion d'ions Ni (III) peut s'expliquer par une décomposition partielle de Ni (IV) ou une réaction de Ni (IV) avec Ni (II).

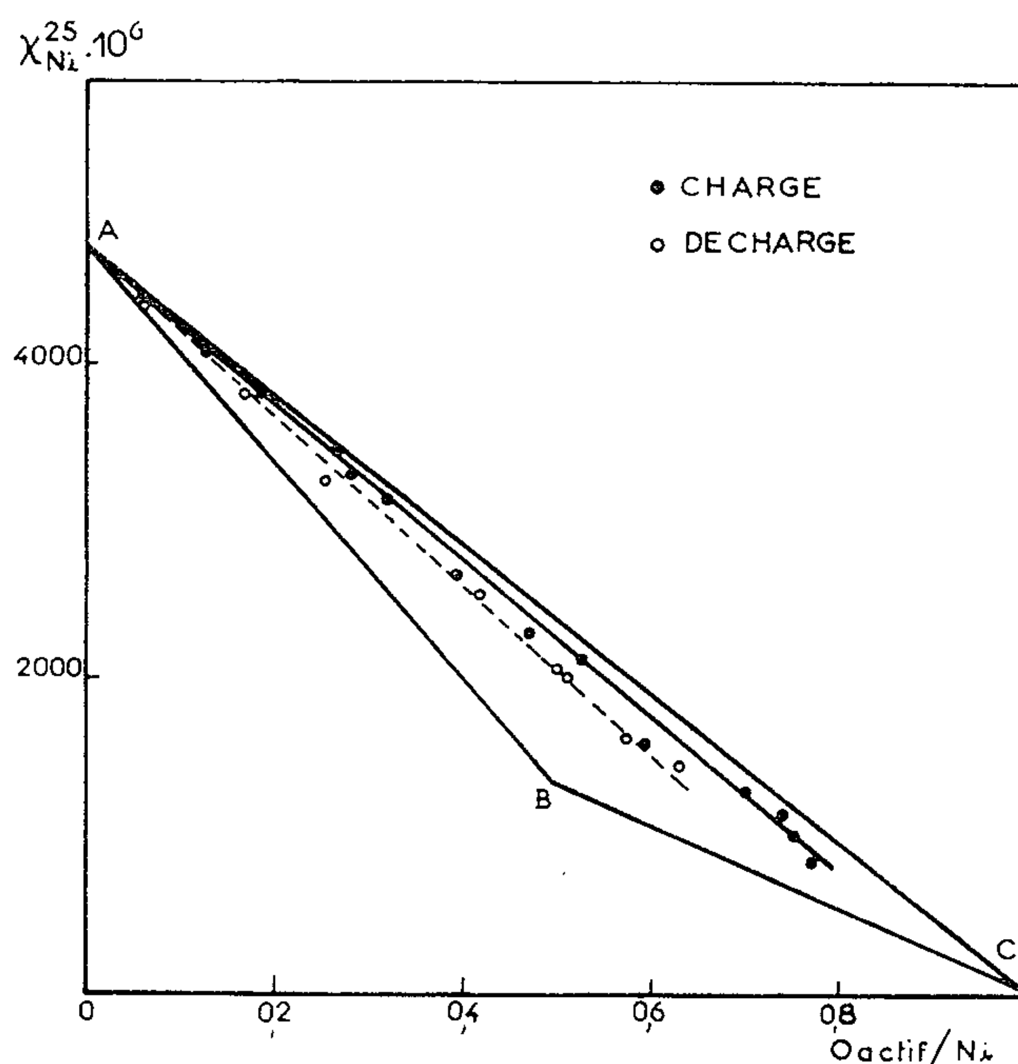


Fig. 2.

Enfin la droite relative à la décharge peut être interprétée par une réduction initiale de Ni (IV) en Ni (III) jusqu'à ce que le rapport Ni (III)/Ni (IV) atteigne une certaine valeur approximativement égale à 1 comme il apparaît sur la figure 2 : ceci semble montrer la relative stabilité d'un oxyde intermédiaire contenant un mélange équiatomique de Ni (III) et Ni (IV) qui serait, pendant la décharge, directement réduit en Ni (II) sans passer par le stade de Ni (III).

En conclusion, nous soulignerons l'efficacité de l'étude magnétique qui a permis de montrer l'existence de la tétravalence du nickel, là où d'autres moyens d'investigation, tels que l'analyse chimique ou cristallographique, avaient auparavant échoué.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. LABAT, *Ann. Chim.*, 1964 (sous presse).

(2) Quelques points seulement sont portés sur la figure 1; en fait, une cinquantaine d'expériences ont permis de tracer le segment AB (1).

(3) J. BESSON, *Ann. Chim.*, 2, 1947, p. 527; *Thèse*, Paris, 1947.

(4) O. GLEMSER et J. EINERHAND, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 261, 1950, p. 26 et 43.

(5) J. LABAT et A. PACAULT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4963.

(*Faculté des Sciences, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du diagramme fer-niobium entre* 0 *et* 12 at. % *de niobium, dans l'intervalle* 1200-1535°C. Note (*) de MM. **Albert Ferrier, Erich Übelacker** et **Ernst Wachtel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une région du diagramme fer-niobium est étudiée au moyen de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse magnétique. Le tracé des limites du domaine à deux phases, δ + liquide, est compatible avec une chaleur de fusion du fer constante dans un intervalle de 135°C et égale à 3,38 ± 0,06 kcal/at-g. L'eutectique est déterminé à 11,99 ± 0,15 at. % de niobium et 1370 ± 1°C; à cette température, la solubilité maximale du niobium dans le fer δ est de 3,27 ± 0,09 at. %.

L'étude la plus récente du diagramme fer-niobium ([1]) laissant encore le solidus très imprécis, nous avons repris l'examen de ce système dans la région riche en fer, sur des échantillons élaborés sous argon purifié, à partir de fer fondu sous vide (C = 0,002 %; O_2 = 0,005 %; N_2 = 0,001 %; Al < 0,001 %) et de niobium contenant moins de 1 % de tantale.

Les températures du liquidus et de l'eutectique ont été déterminées au moyen de l'analyse thermique différentielle à l'aide de couples thermoélectriques étalonnés aux points de fusion de l'or, 1063°C et du palladium, 1552°C. Les autres limites de phases (solidus, réaction eutectoïde, frontières entre δ et $\gamma + \delta$, ainsi qu'entre γ et $\gamma + \delta$) ont été déterminées en mesurant la susceptibilité magnétique (χ) selon une méthode exposée dans une Note précédente ([2]). Les mesures ont été exploitées à l'aide du tracé de $1/\chi$ en fonction de T°C comme dans une étude récente du diagramme Fe-P ([3]). Les figures 1 et 2 montrent que les limites de phases se manifestent par la naissance d'une courbure ou même par une discontinuité de la pente dans le cas de la formation, en quantité suffisante, d'un mélange eutectique ou eutectoïde. Les températures sont exprimées sous forme d'écarts par rapport au liquidus précédemment déterminé par A. T. D. L'ensemble des mesures est résumé dans le tableau I, où il est précisé pour chaque échantillon : le nombre d'analyses chimiques, la teneur moyenne et son erreur possible avec une probabilité de 0,95.

La figure 3 présente le diagramme. Le tracé d'une limite de phase étant quelque peu arbitraire, nous avons tenté d'exprimer le liquidus et le solidus par une équation convenable; ce procédé permet de traiter objectivement toutes les mesures, de chiffrer l'incertitude du résultat et d'introduire directement ces informations dans un calcul thermodynamique en évitant les interprétations particulières à chaque lissage et à chaque lecture graphique. L'ajustement sur une expression linéaire, bien qu'apparemment le plus simple, impliquerait *a priori* que la chaleur de solidification du fer surfondu ou que les coefficients d'activité soient variables avec la température. Nous avons préféré éviter ces hypothèses implicites et retenir une relation de la forme

$$\mathrm{Nb} = 1 - 10^{\varphi\left[1 - \frac{T_0}{T}\right]},$$

TABLEAU I.

Nombre de dosages.	Nb at. %.	Analyse thermique (température ± 1°C). $\frac{l}{l+\delta}$.	$\frac{l+\delta}{\delta+\varepsilon}$.	Mesures de susceptibilité magnétique. Écarts de température par rapport au liquidus. $\frac{l+\delta}{\delta}$.	$\frac{\delta}{\delta+\gamma}$.	$\frac{\delta+\gamma}{\gamma}$.	$\frac{l+\delta}{\delta+\varepsilon}$.	$\frac{\delta+\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}$.
	0	1535,0	-	-	147	-	-	-
(*)...	0,334 ± 0,01	-	-	13 ± 2	152 ± 4	179 ± 4	-	-
(*)...	0,684 ± 0,02	-	-	28 ± 2	179 ± 6	262 ± 6	-	-
9....	1,299 ± 0,03	1513,6	-	48 ± 3	234 ± 6	-	-	304 ± 6
(*)...	1,828 ± 0,06	-	-	70 ± 3	-	-	-	298 ± 6
(*)...	2,425 ± 0,08	-	-	93 ± 3	-	-	-	288 ± 6
4....	2,61 ± 0,09	1499,3	-	98 ± 3	-	-	-	296 ± 6
(*)...	2,82 ± 0,12	-	-	104 ± 5	-	-	-	292 ± 6
4....	4,11 ± 0,31	1477,0	-	-	-	-	109 ± 2	274 ± 6
3....	5,45 ± 0,24	1463,6	-	-	-	-	-	-
5....	7,38 ± 0,05	1428,7	-	-	-	-	-	-
4....	9,42 ± 0,18	1403,3	1370,4	-	-	-	-	-
6....	10,66 ± 0,13	1388,3	1370,2	-	-	-	-	-
3....	11,30 ± 0,26	1385,0	1370,3	-	-	-	-	-

(*) Ces échantillons ont été obtenus par synthèse de fer pur et d'un alliage, leurs teneurs ont été calculées par interpolation.

avec

T_0, température de fusion du fer pur : 1808,2°K;

T, température } à la limite de phase;
Nb, concentration atomique en niobium }

φ, paramètre caractéristique de la limite de phase.

Le liquidus déduit des seules mesures d'A. T. D. a été ajusté par itération en minimisant la somme des carrés des écarts, compte tenu de la dispersion et du nombre d'analyses chimiques, l'erreur affectant la température étant considérée comme négligeable. Le solidus déduit du liquidus et de

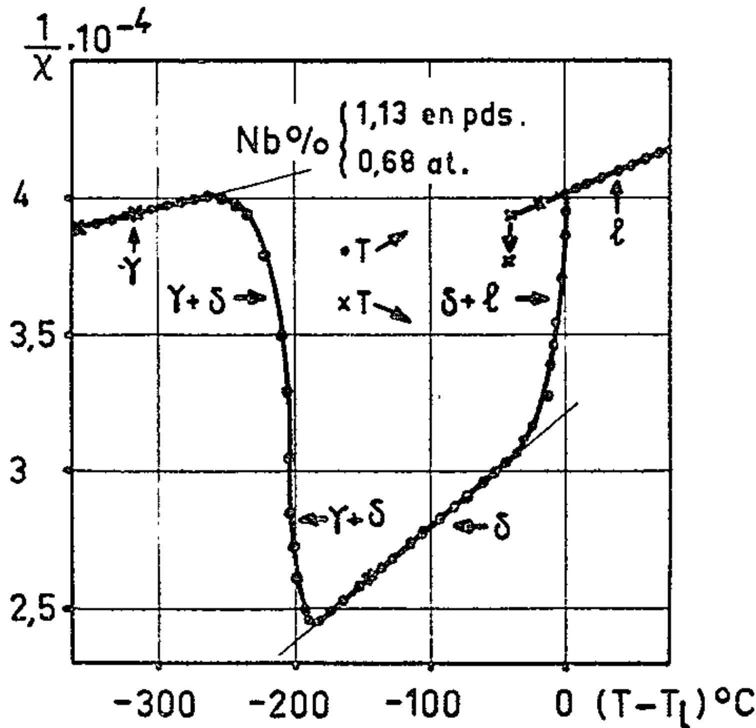


Fig. 1.

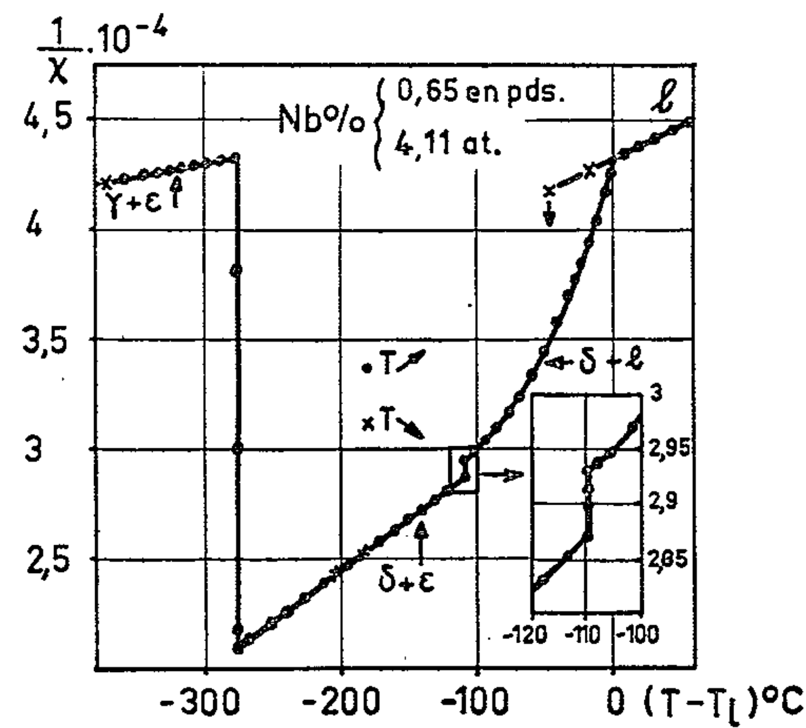


Fig. 2.

l'analyse magnétique, a été établi en considérant constante l'erreur relative affectant les différences de température entre le liquidus et le solidus et en négligeant les incertitudes de composition. (L'importance relative des erreurs varie avec la méthode d'expérimentation, l'intervalle de concentration et la pente considérés.) On obtient :

pour le liquidus : $\varphi_l = 0{,}5525$ d'écart type $\sigma(\varphi_l) = 0{,}002$;
pour le solidus : $\varphi_s = 0{,}1437$ d'écart type $\sigma(\varphi_s) = 0{,}003$.

Dans une autre Note [4], nous avions exposé la méthode pour calculer la chaleur de fusion du solvant fer et son application aux systèmes Fe-P,

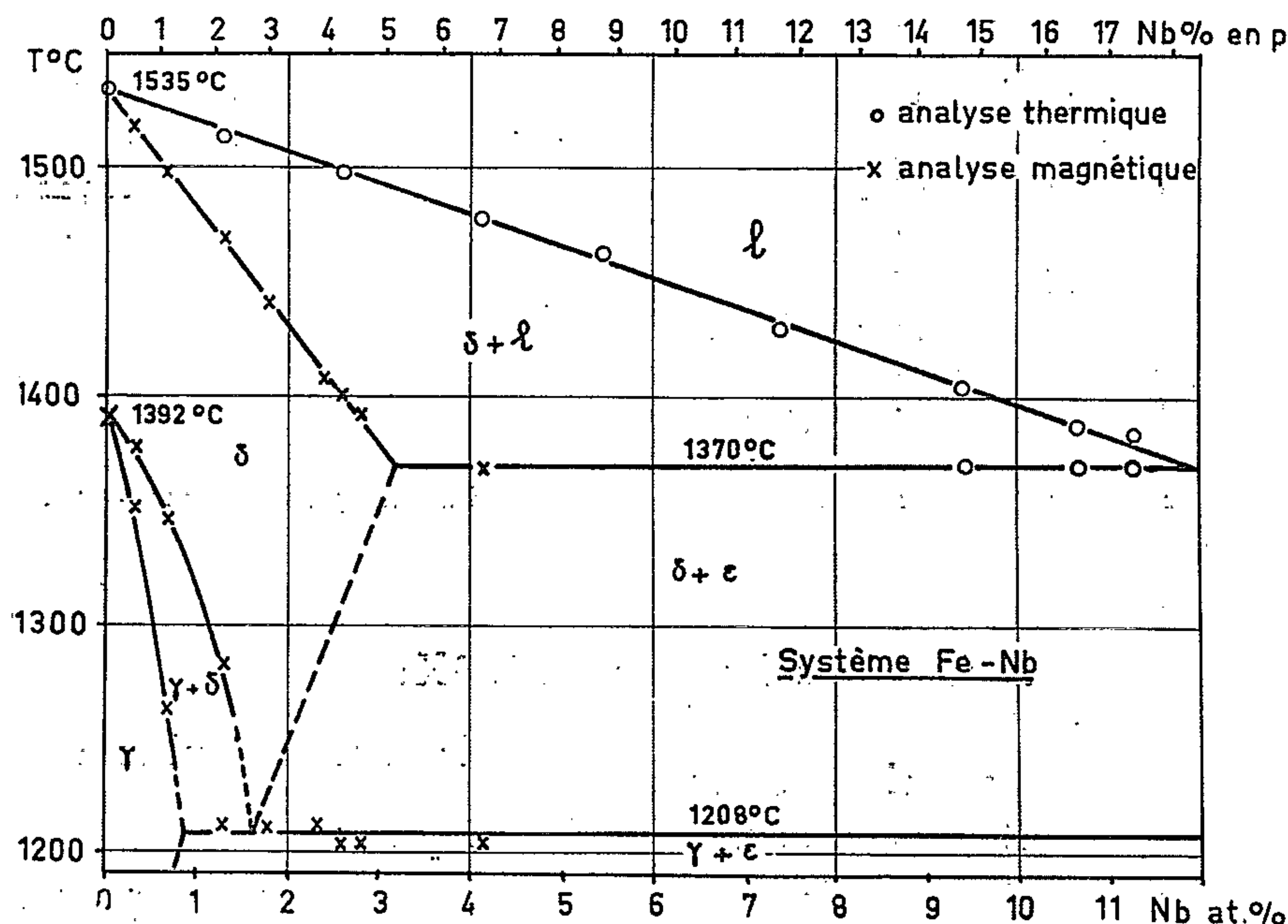


Fig. 3.

Fe-S et Fe-C, qui nous avait conduit à proposer : $\Delta H = 3{,}3 \pm 0{,}1$ kcal/at-g, en accord avec la valeur expérimentale $\Delta H = 3{,}29 \pm 0{,}08$ kcal/at-g [5]. L'introduction des paramètres φ_l et φ_s et l'hypothèse d'un rapport constant entre les coefficients d'activité du fer, considérés aux concentrations du liquidus et du solidus à une même température, simplifient le calcul :

$$\Delta H = RT_0[\varphi_l - \varphi_s], \quad \text{où} \quad R = 4{,}5755 \text{ cal/mole.°K}.$$

Son application au diagramme Fe-Nb aboutit à $\Delta H = 3{,}38 \pm 0{,}06$ kcal/at-g avec une probabilité de 0,95 entre 1535 et 1370°C. Nous ne connaissons actuellement aucun fait expérimental contredisant le modèle choisi.

Outre cette cohérence, nos résultats sont par ailleurs en bon accord avec la compilation de Hansen et Anderko [6], mais ils diffèrent sensiblement de ceux proposés par Gibson, Lee et Hume-Rothery [1], sauf, pour la température de la réaction eutectique que nous situons à 1370 ± 1°C.

En tenant compte de cette incertitude sur la température et d'une incertitude de ± 2 écarts type sur la définition des tracés nous obtenons la composition eutectique à $11,99 \pm 0,15$ at. % de niobium; à cette même température la solubilité maximale dans le fer solide δ est de $3,27 \pm 0,09$ at. % de niobium.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) W. S. GIBSON, J. R. LEE et W. HUME-ROTHERY, *J. Iron Steel Inst.*, 198, 1961, p. 64.

(2) E. WACHTEL et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2382.

(3) E. WACHTEL, G. URBAIN et E. ÜBELACKER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2470.

(4) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 104.

(5) A. FERRIER et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.

(6) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book C°, New York, 1958.

(*Département Chimie physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue du Président-Roosevelt,*
Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise
et *Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption chimique réversible du soufre sur les faces* (111), (110) *et* (100) *de l'argent.* Note (*) de Mme **Françoise Cabane-Brouty** et M. **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre d'une étude générale sur les interactions gaz-métal au voisinage des conditions d'équilibre (1) l'un de nous a étudié l'adsorption du soufre sur le cuivre dans des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène de compositions variées telles que le sulfure cuivreux ne puisse se former [(2), (3)].

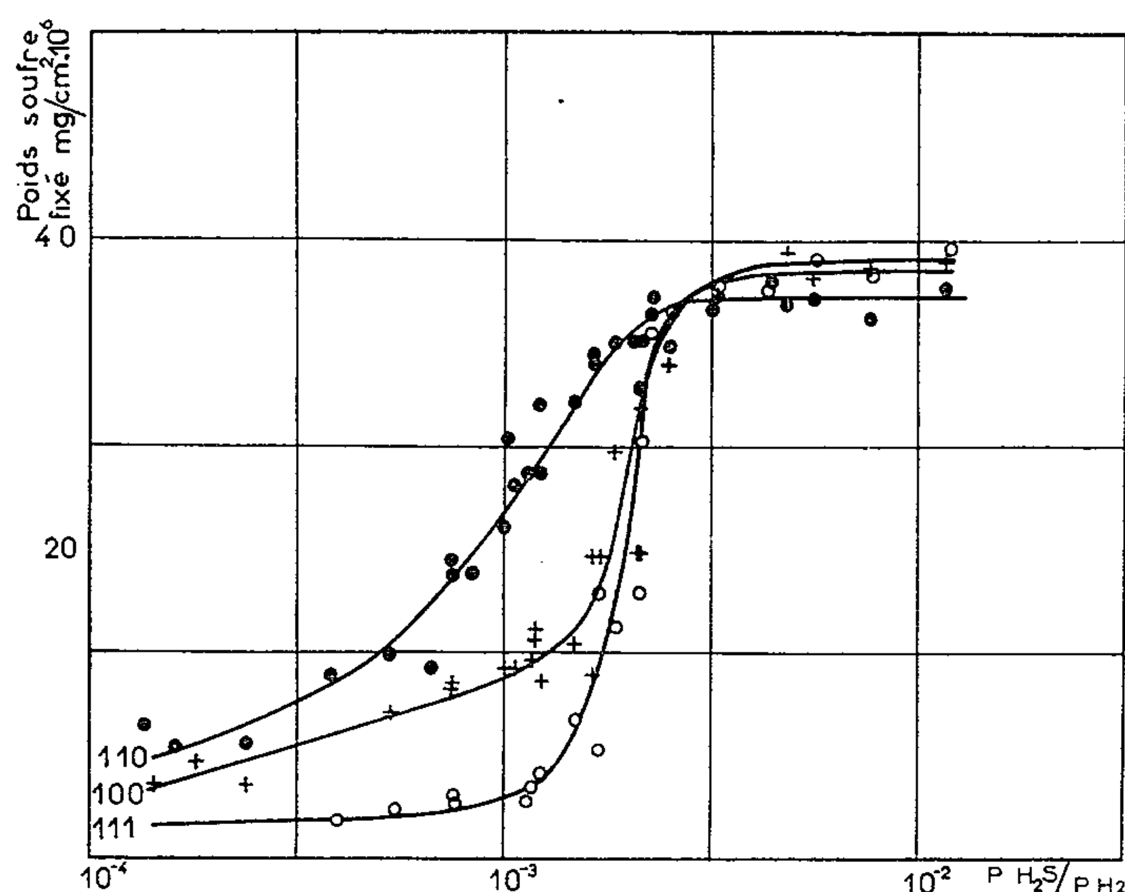
La détermination avec une grande précision des très faibles quantités de matière impliquées dans cette réaction, rendue possible grâce à l'utilisation de soufre radioactif permettait de différencier le soufre fixé en surface de celui ayant pénétré à l'intérieur du réseau métallique. Une isotherme d'adsorption réversible du soufre sur le cuivre a ainsi été établie à 830°C sur des échantillons polycristallins. Ce résultat a permis de constater que, dans un domaine assez large de composition de la phase gazeuse correspondant aux teneurs les plus élevées en sulfure d'hydrogène, la quantité de soufre adsorbé en surface reste constante par suite de la formation d'une monocouche. Des expériences complémentaires ont montré que cette valeur maximale est, aux erreurs d'expériences près, indépendante de l'orientation cristalline du métal et, par conséquent, de la densité superficielle des atomes métalliques.

Une étude plus systématique aurait présenté sur le cuivre des difficultés expérimentales importantes, notamment en ce qui concerne la réalisation des mélanges gazeux à très faibles teneurs en sulfure d'hydrogène, nécessaires à l'investigation du début des isothermes. Nous avons donc choisi d'étudier par la même méthode le système argent-soufre qui ne présente pas les mêmes inconvénients, par suite de l'instabilité plus grande du sulfure correspondant.

Nous nous sommes proposés dans ce travail de caractériser sur les faces (111), (100) et (110) du métal, l'influence de l'orientation cristalline sur l'adsorption du soufre en fonction de la pression partielle de celui-ci dans l'atmosphère gazeuse.

L'argent utilisé était de pureté nominale 99,999 %, les monocristaux préparés par la méthode de Bridgmann, leur orientation déterminée par rayons X. Une étude préliminaire effectuée à l'aide de la microscopie optique et de la microscopie électronique nous a permis de définir les meilleures conditions de préparation de la surface. A cet effet, une méthode de polissage électrolytique en solution de thiosulfate de sodium a été mise au point; elle a donné des résultats d'une qualité supérieure à ceux obtenus par la méthode classique de polissage en bain de cyanure. Une surface ainsi préparée ne présente aucun relief apparent même à fort

grandissement à la limite de résolution des répliques de carbone utilisées pour l'examen en microscopie électronique. Les échantillons étaient ensuite traités sous hydrogène purifié à 750°C pendant une durée de 2 h, ce traitement ayant pour but d'éliminer la contamination provenant éventuellement du bain de polissage ainsi que l'oxygène fixé en surface, soit sous forme adsorbée, soit sous forme d'oxyde. L'hydrogène était ensuite remplacé par le mélange réactif hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition voulue. Les phénomènes de ségrégation thermique étaient minimisés par circulation des gaz à une vitesse de 400 cm³/mn. La concentration en sulfure d'hydrogène du mélange était contrôlée en continu pendant sa préparation et durant l'expérience par mesure du rayonnement de freinage à travers les parois en silice de l'enceinte sous



Isothermes d'adsorption réversible du soufre sur les faces (111), (100) et (110) de l'argent à 400°C.

l'effet du rayonnement β émis par le soufre. L'intensité de ce rayonnement, proportionnelle à la teneur en soufre du mélange, était mesurée par une sonde à scintillation située à l'extérieur de l'enceinte.

Un certain nombre d'essais préliminaires étaient nécessaires afin de choisir des conditions de fin d'expérience ne modifiant par les quantités de soufre fixées au cours de l'expérience proprement dite. Nous avons pour cela étudié pour des durées variables la stabilité de différents composés d'adsorption, à des températures comprises entre la température ambiante et celle de l'expérience dans les conditions de vide résiduel réalisables dans l'enceinte expérimentale. Ceci nous a permis de définir des conditions de refroidissement sous vide ne provoquant apparemment ni fixation ni départ ultérieur du soufre adsorbé.

La cohérence et la reproductibilité des résultats obtenus nous a paru constituer un excellent critère de la validité des conditions opératoires

adoptées. Précisons qu'à la température choisie pour cette étude (400°C) la solubilité du soufre dans le métal est négligeable et l'activité mesurée après l'expérience est due uniquement au soufre fixé en surface.

Les résultats obtenus sur les trois faces (111), (100) et (110) de l'argent sont représentés sur la figure. Ils permettent de tracer les isothermes respectives d'adsorption du soufre sur ces trois orientations. A cette température, le sulfure d'argent n'est stable que pour des rapports $pH_2S/pH_2 > 1,5.10^{-2}$. On voit sur ces isothermes que lorsque les rapports pH_2S/pH_2 sont supérieurs à $2,5.10^{-3}$ l'activité superficielle atteint pour chacune des faces une valeur maximale correspondant vraisemblablement à la formation d'une monocouche complète. Dans cette monocouche, chaque atome de soufre occupe, si l'on suppose le taux de rugosité de la surface égal à l'unité, une superficie de 14 $Å^2$ environ. Cette valeur, en première approximation, indépendante de l'orientation cristalline du métal est sensiblement identique à celle trouvée précédemment sur le cuivre (2). Elle ne peut être uniquement expliquée par des considérations purement cristallographiques faisant intervenir notamment la notion de sites d'adsorption, mais paraît davantage spécifique de l'atome adsorbé. Cependant ceci implique que l'encombrement stérique des atomes adsorbés ou leurs forces de répulsion ne soient pas trop affectés, suivant le métal, par des différences importantes dans la nature de la liaison chimisorptive. Lorsque la pression partielle d'hydrogène sulfuré du mélange devient plus faible, la différenciation entre les faces se manifeste nettement : les quantités de soufre fixées par unité de surface sont d'autant moins élevées et le passage des faibles taux de recouvrement à la formation d'une monocouche d'autant plus brusque que la face observée est plus dense.

Pour vérifier la réversibilité du phénomène, nous avons traité plusieurs échantillons d'orientations simples dans des conditions de formation d'une monocouche, puis réduit *in situ* la teneur en sulfure d'hydrogène; nous avons, à l'issue de cette expérience, mesuré des activités superficielles qui correspondaient très exactement, d'après les isothermes tracées, à la composition finale du mélange gazeux.

Nous poursuivons actuellement cette étude à d'autres températures. Nous espérons ainsi atteindre les grandeurs thermodynamiques liées à la stabilité des atomes adsorbés et aux réactivités respectives des différents sites d'adsorption impliqués dans cette réaction.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. Bénard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 203.
(2) J. Oudar, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91.
(3) J. Oudar, *Métaux et Corrosion*, 424, 1960, p. 466.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une électrode de référence utilisable dans les hydroxydes fondus.* Note (*) de M. **Gilbert Kern** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a réalisé des électrodes de référence, utilisables dans les hydroxydes fondus, par dissolution anodique contrôlée d'un fil d'or contenu à l'intérieur d'une gaine d'alumine. De telles électrodes semblent présenter des caractéristiques de réversibilité et de reproductibilité satisfaisantes.

La détermination d'une électrode de référence reste un problème essentiel dans l'étude des électrolytes fondus. Sans doute, de nombreuses électrodes de ce type ont-elles été réalisées dans les différents milieux fondus [(1) à (5)]. Cependant, aucune d'entre elles ne semble utilisable dans les hydroxydes fondus à cause de la grande agressivité de ce milieu. Dans une Note précédente (6), nous avons montré la réversibilité du système H_2-H_2O et son utilisation comme électrode de comparaison. Toutefois, cet équilibre ne nous donne pas entière satisfaction à cause de la variation de la teneur en eau du bain KOH-NaOH en fonction du temps, ce qui influe sur le potentiel d'équilibre du système. Nous avons, par contre, constaté lors de l'utilisation de différents métaux précieux comme contre-électrodes dans le bain, que tous ces métaux passaient en solution sous l'influence d'une polarisation anodique suffisante. L'or est un des métaux résistant le mieux à la corrosion par les hydroxydes fondus [(7), (8), (9)]. Cependant, on obtient, après un certain débit anodique de l'électrode une courbe de polarisation cathodique, attribuable à un oxyde d'or en solution Au_2O_3 (10).

Si l'on prolonge l'oxydation, on obtient toutefois un palier de réduction de cet oxyde sensiblement constant, ce qui indique vraisemblablement qu'on a atteint une saturation. Ces phénomènes semblent donc pouvoir être utilisés pour réaliser une électrode de référence fixe.

La construction d'une telle électrode a été réalisée selon la figure 1. Dans un tube ouvert d'alumine étanche de haute pureté (Degussit Al 23), on installe un fil d'or. Le fond du tube est bouché par une pastille de charbon poreux qui assure le passage de l'hydroxyde entre le bain et l'intérieur du tube. L'électrolyte entre dans ce système par simple capillarité. L'or est ensuite partiellement dissous dans le bain avec contrôle coulométrique (60 Cb).

Nous avons choisi cette quantité car elle correspond sensiblement à la limite de dissolution de l'or.

Une électrode de référence doit être réversible, impolarisable, stable et reproductible. Ces qualités ont été vérifiées dans le domaine de température (200-500°C) par les expériences suivantes :

— Deux électrodes, préparées de manière identique, présentent entre elles une différence de potentiel inférieure à 5 mV, établie presque instan-

tanément. Les électrodes ne varient pas avec le temps. Si l'on compare une nouvelle électrode à une électrode ayant déjà été utilisée, l'écart de potentiel est le même que précédemment. Une précaution d'utilisation doit toutefois être notée.

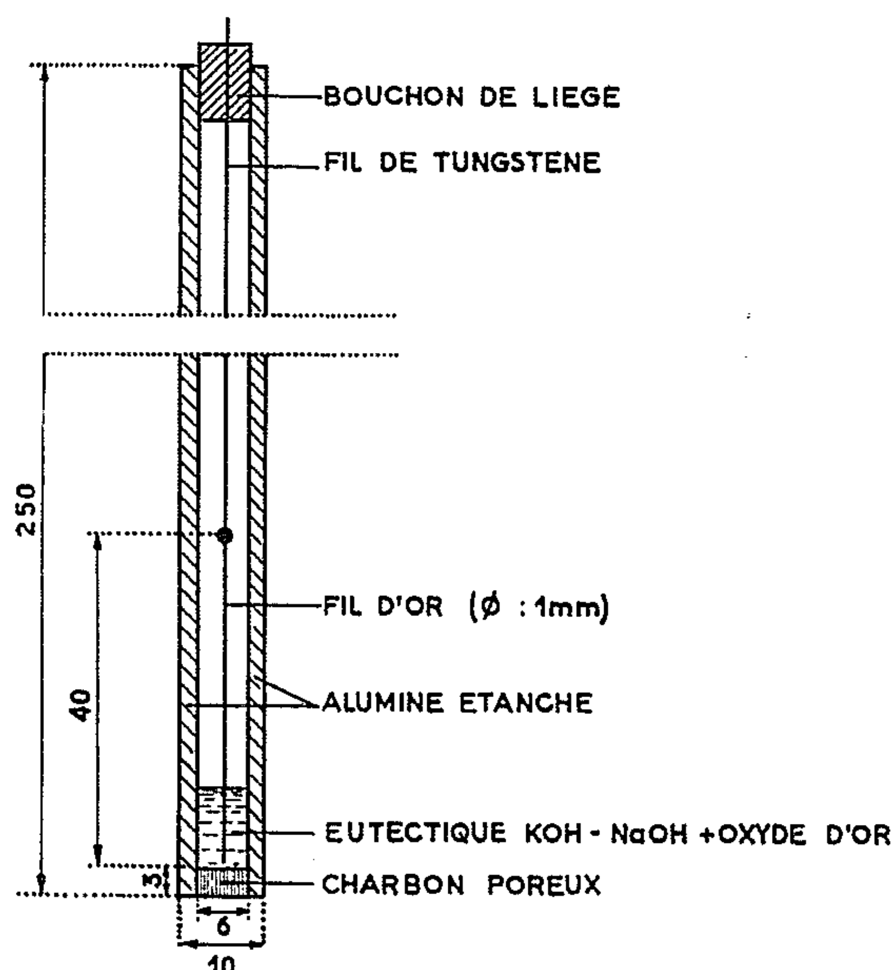


Fig. 1. — Schéma de l'électrode de référence.

Si l'on sort l'une des électrodes du bain et si on l'abandonne à l'air, elle se carbonate et les pores du charbon restent bouchés aux températures où nous travaillons. Il apparaît donc nécessaire, si l'on veut utiliser plusieurs fois les électrodes, de les maintenir plongées dans le bain fondu.

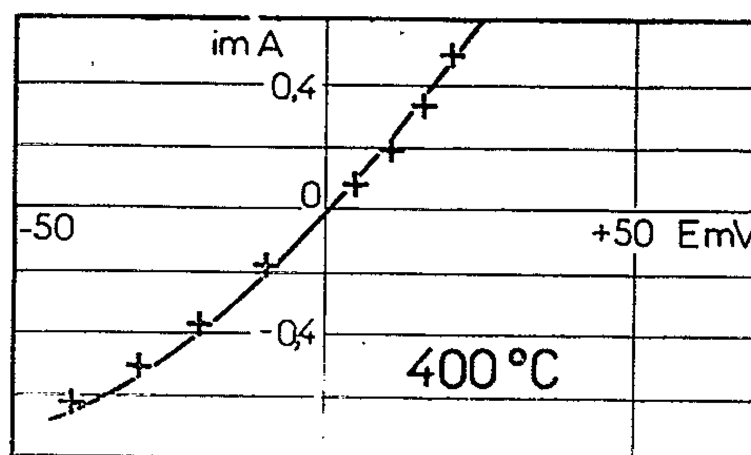


Fig. 2. — Réversibilité.
Courbe intensité-potentiel tracée avec deux électrodes de référence identiques.

— Quand on impose une différence de potentiel de 200 mV entre les deux électrodes, puis qu'on la supprime, on observe un retour à l'équilibre à 5 mV près en 1 mn.

— La courbe intensité-potentiel, tracée à l'aide de deux électrodes est sensiblement linéaire dans le domaine de courant non limité par la diffusion de l'oxyde d'or (*fig.* 2).

— En outre, cette électrode ne semble pas sensible à l'environnement gazeux. Pour démontrer cette propriété, nous avons mesuré la différence de potentiel entre deux électrodes de fabrication identique. Dans l'une d'elles, nous avons envoyé une circulation de gaz (N_2, H_2, O_2, H_2O) et nous n'avons pas constaté de variation de potentiel supérieure à 20 mV.

Les premières applications de cette électrode de référence ont porté sur l'étude de l'eau dans les hydroxydes fondus. Ainsi que nous l'avions montré précédemment, la teneur en eau des hydroxydes fondus (eutectique KOH-NaOH) varie lorsqu'on réalise une circulation de gaz inerte (argon) à travers le bain. Nous avons repris l'étude en considérant les courbes intensité-potentiel cathodiques sur électrodes d'or en l'absence d'hydrogène. En fonction du temps, les courbes intensité-potentiel attribuables à l'eau varient selon la figure 3.

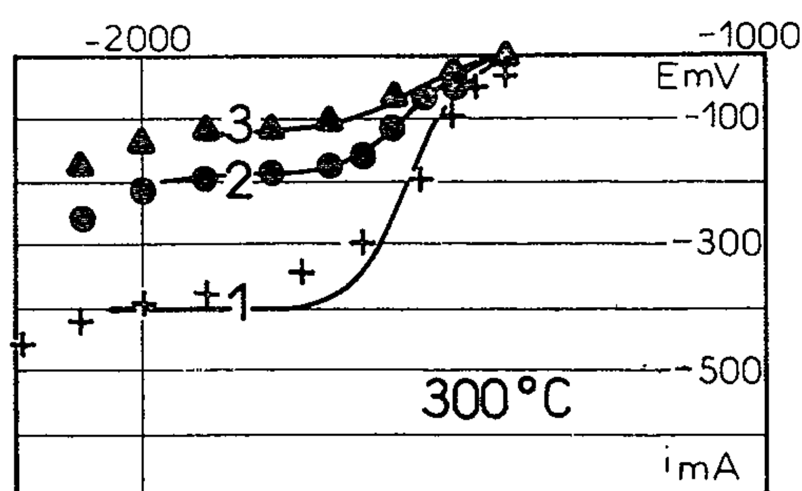


Fig. 3. — Réduction de l'eau sur électrodes d'or.
Courbes théoriques avec $E^{1/2} = -1550$ mV :
1, après 1 h; 2, après 2 h; 3, après 3 h.
▲, ×, ● Points expérimentaux.

Les points correspondant aux valeurs expérimentales de l'intensité s'alignent de façon satisfaisante sur les courbes théoriques, calculées d'après l'équation caractéristique d'un système rapide :

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{i - i_{ox}}{i_{Red} - i},$$

avec $n = 1$, $T = 573^{\circ}K$, $i_{Red} = 0$, $i_{ox} =$ valeur des paliers de diffusion.

D'après ces courbes, le potentiel de demi-vague de la réduction se place sensiblement à — 1550 mV par rapport à notre système de comparaison.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. Rey et G. Danner, *XIe réunion du C.I.T.C.E.*, Vienne, 1959.
(2) J. Besson, C. Desportes et M. Darcy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1630.
(3) M. Bonnemay et R. Pineaux, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1174.
(4) H. A. Laitinen et C. H. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015.

(5) T. U. K. Delimarsky et A. A. Kolotti, *Ukrain. Khim.*, 24, 1958, p. 146-151.
(6) G. Kern, P. Degobert et O. Bloch, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1500.
(7) H. Lux, E. Renauer et E. Betz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 305.
(8) H. Lux et T. Niedermaier, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 196.
(9) K. H. Stern et J. K. Carlton, *J. phys. Chem.*, 58, 1956, p. 965.
(10) A. Hickling, *Trans. Far. Soc.*, 42, 1946, p. 518.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise*
et *Délégation générale*
à la Recherche scientifique et technique,
Comité de Transformation des Énergies.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative des textures dans l'uranium fritté par extrusion.* Note (*) de MM. **José Peix** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Francis Perrin.

L'enregistrement de figures de pôles par la méthode de Schulz en réflexion, conjugué avec des essais dilatométriques, a permis d'évaluer quantitativement la part respective de chacune des deux composantes de texture préférentielle développée au sein d'un matériau à base d'uranium. Il a été ensuite possible de déterminer le rôle prépondérant d'une de ces composantes de texture dans le comportement de ce matériau au cyclage thermique en phase α.

Nous nous sommes proposés d'étudier les textures présentes dans un barreau d'uranium élaboré par frittage-extrusion. En effet, la connaissance de ces textures est primordiale pour interpréter le comportement ultérieur au cyclage thermique de tels barreaux. Comme en général les effets observés au cours du cyclage thermique sont directement liés à la présence de deux composantes de texture préférentielle, il était nécessaire, d'une part, de définir ces composantes et, d'autre part, de préciser leur importance relative. Dans ce but, nous avons tout d'abord mis en évidence qualitativement les deux principales composantes de texture par la méthode de Schulz en réflexion. Dans une deuxième étape nous avons précisé quantitativement les proportions relatives de chaque composante par une méthode dilatométrique.

Compte tenu du fait que la maille de l'uranium est orthorhombique, la détermination des deux directions préférentielles d'orientation exige au minimum le tracé de deux figures de pôles d'indices différents. Pour augmenter la précision, nous avons en fait enregistré dans chaque cas quatre figures de pôles différents, les plans considérés étant respectivement (002), (111), (112), (131). Par ailleurs, la méthode des figures de pôles s'applique dans le cas général aux tôles laminées. Comme nous avions affaire à des barreaux filés nous avons travaillé en fait avec des surfaces planes passant par l'axe de filage. Connaissant alors, pour chaque plan considéré, l'angle ρ entre le pôle associé à la concentration maximale des plans d'une famille donnée et la direction de filage, les indices $[u, v, w]$ de la direction préférentielle de texture sont aisément calculables à l'aide de la relation

$$(1) \qquad \cos\rho = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}\sqrt{u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2}},$$

où (h, k, l) sont les indices de plan considéré; $[u, v, w]$ sont les indices de la direction préférentielle, parallèle à la direction de filage; ρ est l'angle entre la direction de filage (direction recherchée) et la normale au plan (h, k, l) passant par un maximum de la figure des pôles.

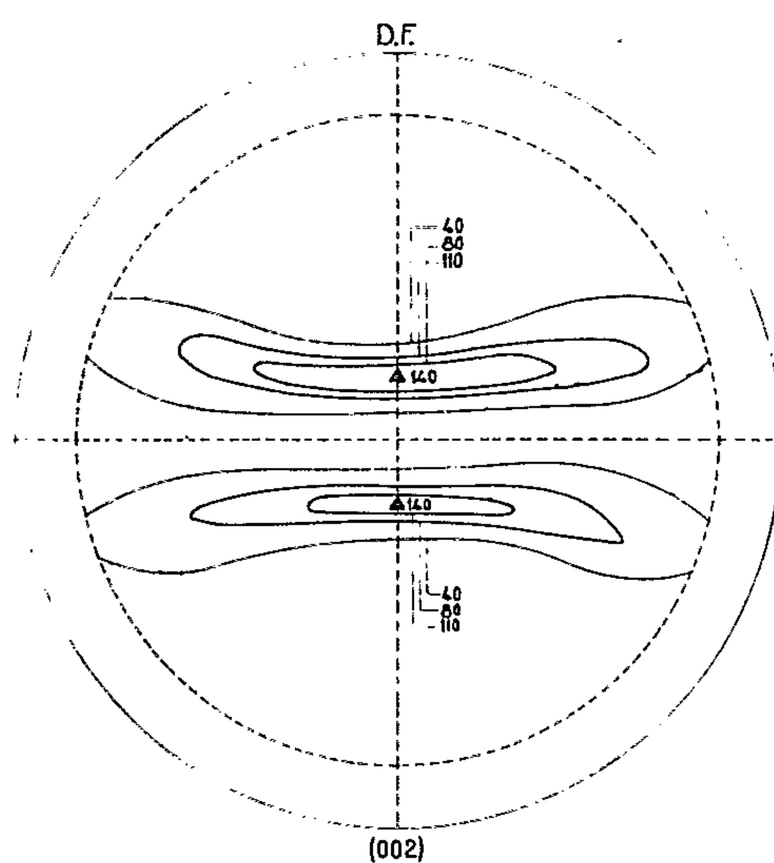


Fig. 1 *a*.

(*a*) Figure des pôles (002).

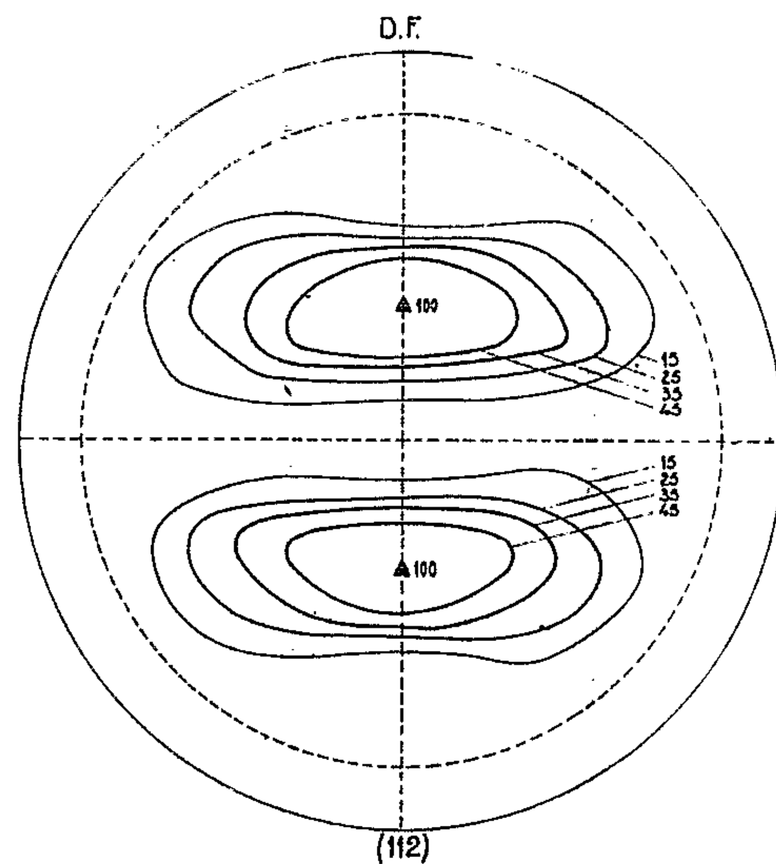


Fig. 1 *b*.

(*b*) Figure des pôles (112).

Précisons que deux équations (1), relatives à deux plans $(h, k, 1)$ différents, sont nécessaires et suffisantes si l'on pose arbitrairement $w = 1$. Ainsi, dans le cas d'un matériau ayant subi un taux d'extrusion égal à 20, les figures 1 et 2 montrent respectivement un exemple de figures de pôles

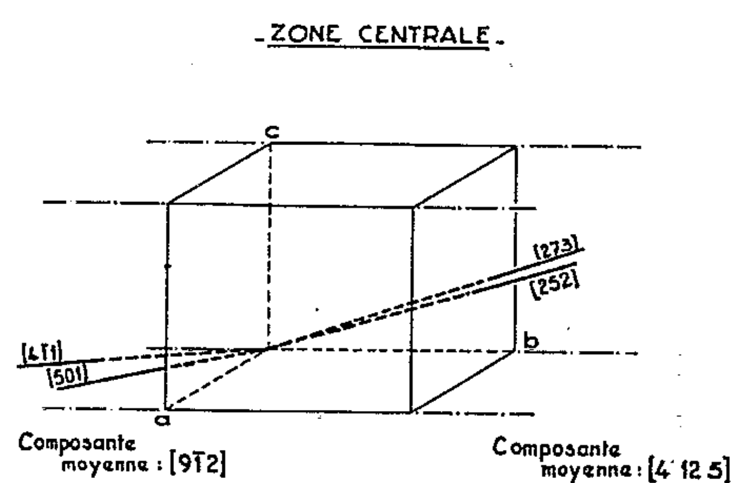
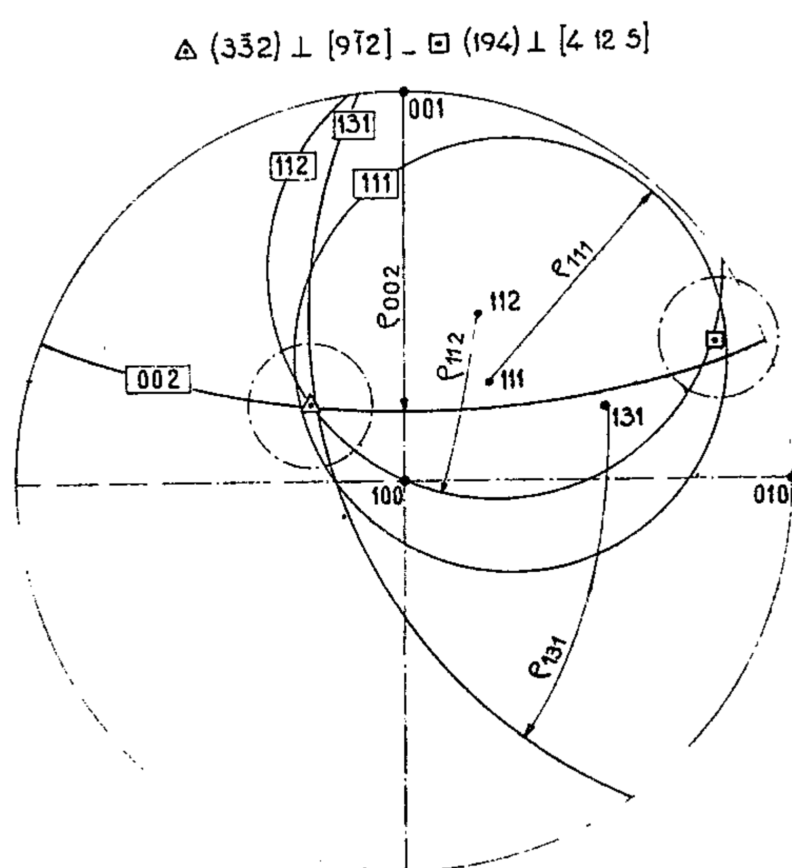


Fig. 2. — Schéma indiquant l'orientation des deux composantes moyennes de texture dans la maille α.

obtenues, puis les positions moyennes, dans la maille élémentaire des deux composantes déterminées par le calcul.

Une vérification graphique de ce calcul est possible puisque chaque figure de pôles donne un angle ρ et donc un lieu de la direction cherchée : cône ayant pour axe la normale au plan (h, k, l), passant par le maximum

de la figure de pôles et pour demi-angle au sommet ρ. La figure 3 montre cette vérification pour le même échantillon que précédemment : les quatre lieux présentent deux concentrations d'intersections autour des pôles (332) et (194). Un calcul simple permet de vérifier que les plans (332) et (194) sont respectivement perpendiculaires aux directions calculées [912] et [4, 12, 5].



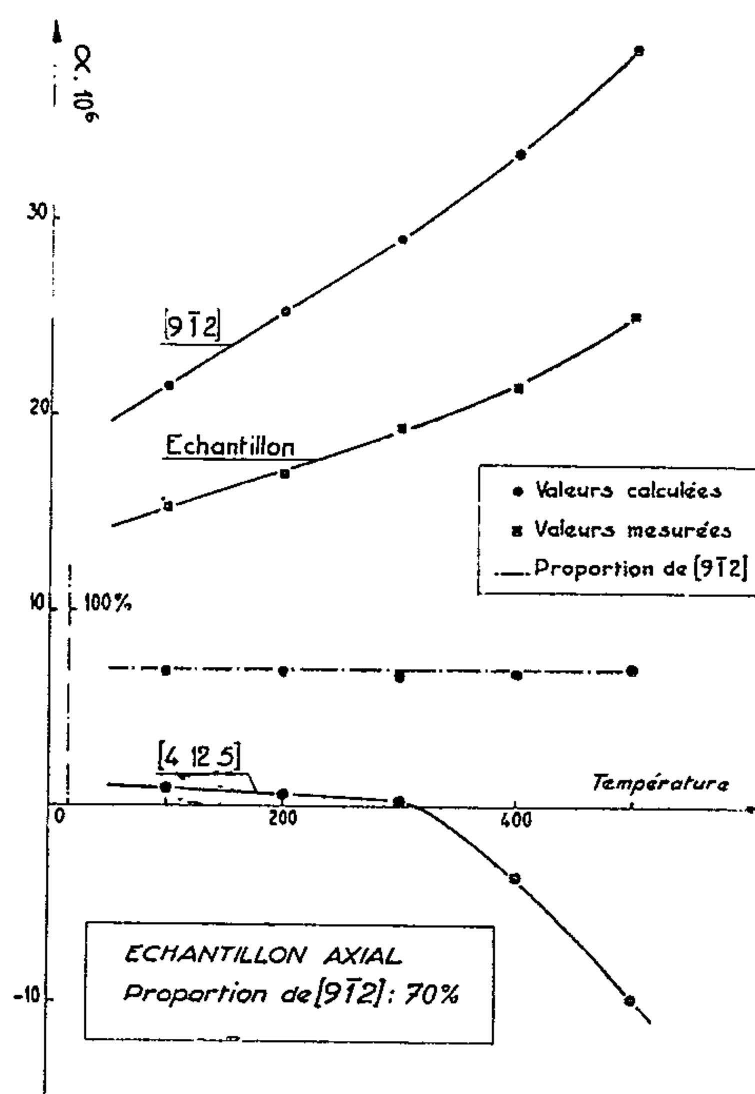


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Vérification graphique, en projection stéréographique, des indices des composantes de texture.

Fig. 4. — Détermination de x à partir de la variation des coefficients de dilatation vraie.

Pour en arriver à l'évaluation quantitative des deux composantes trouvées par figures de pôles, nous avons tout d'abord admis deux hypothèses :

1° tous les grains composant le matériau appartiennent sans exception, soit à l'une, soit à l'autre des deux composantes de texture ;

- une partie de ces grains a pris l'orientation de la première composante et aura donc, suivant l'axe de filage, un coefficient de dilatation vraie identique à celui de cette composante : $\alpha_{[1^{re}\ composante]}$;

— l'autre partie, orientée suivant la deuxième composante, aura un coefficient de dilatation vraie identique à celui de cette dernière : $\alpha_{[2^{e}\ composante]}$.

Les coefficients de dilatation de ces deux composantes sont aisément calculables à toute température au moyen de la relation classique

$$\alpha_{[uvw]} = \alpha_a \cos^2\theta_a + \alpha_b \cos^2\theta_b + \alpha_c \cos^2\theta_c.$$

2° Le coefficient de dilatation $\alpha_{\text{échantillon}}$ mesuré par dilatométrie sous vide d'un échantillon prélevé parallèlement à l'axe du barreau filé, peut être considéré comme résultant d'une pondération des deux coefficients, soit

$$\alpha_{\text{échantillon}} = x\,\alpha_{[\text{1re composante}]} + (1 - x)\,\alpha_{[\text{2e composante}]},$$

où x est la proportion des grains orientés parallèlement à la première composante. Il est donc facile de calculer tous les termes en α de cette équation et d'en déduire x.

Si la valeur de x ne varie pas en fonction de la température, il y a lieu de penser qu'effectivement cette valeur x est bien représentative de l'importance relative des deux composantes de la texture.

Enfin, et toujours pour le même matériau, la figure 4 donne une idée de la variation de x (proportion de la composante [100]); il est clair que de 20 à 600° (soit en phase α) la valeur de x ne varie pas sensiblement.

Nous avons été par ailleurs amenés à constater qu'il existe dans ce type de matériau une relation simple entre l'allongement acquis par cyclage thermique en phase α et la proportion x de la composante proche de [100]. Cette relation, vérifiée pour un nombre variable de cycles, est du type

$$\log_e\left(\frac{L_n}{L_0}\right)_{(\text{N cycles})} = \text{A}x - \text{B};$$

L_n, longueur échantillon au bout de n cycles;
L_0, longueur échantillon initiale.

Elle a été vérifiée pour un nombre variable de cycles et en particulier pour $n = 500$, on a

$$\log_e\left(\frac{L_n}{L_0}\right)_{(500\ \text{cycles})} = -7{,}79.10^{-3}x + 0{,}712.$$

En conclusion, il est donc possible de préciser la nature et l'importance relative des composantes principales de texture d'orientation préférentielle engendrées par frittage extrusion dans des barreaux d'uranium. Cette détermination peut être effectuée de façon simple et relativement rapide par l'emploi conjugué d'une chambre de texture et d'un dilatomètre classique.

(*) Séance du 27 avril 1964.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'I.N.S.T.N., C.E.N. de Saclay* et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

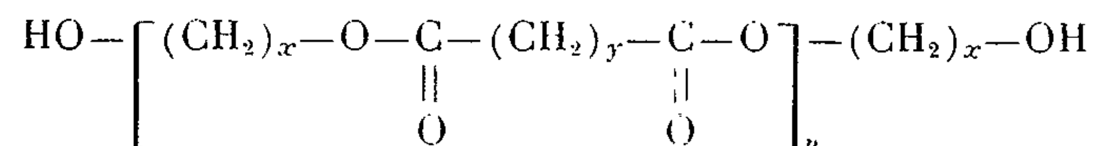
PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation et propriétés de combinaisons d'addition des polyesters avec l'urée.* Note (*) de

MM. **André Kohler**, **Roger Mayer**, **Gérard Hild** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyesters, aliphatiques linéaires en solution benzénique sont absorbés par l'urée pulvérisée, mais non par la thiourée. Ils forment des composés d'addition stables dont le point de fusion est supérieur à celui de chacun de leurs constituants. Par spectrographie infrarouge des bandes caractéristiques ont été mises en évidence. Leurs clichés de diffraction de Debye-Scherrer révèlent une structure hexagonale identique à celle des combinaisons de l'urée avec les hydrocarbures saturés normaux dont la composition centésimale est d'ailleurs voisine.

Des recherches effectuées ces dernières années ([1]) ont montré que l'urée et la thiourée forment des produits d'addition avec certains composés macromoléculaires qui possèdent toujours une chaîne de polyoxyéthylène. Nous avons réussi à obtenir des combinaisons analogues avec plusieurs polyesters.

Ces derniers ont été préparés suivant une méthode classique de polycondensation, puis purifiés au moyen de précipitations répétées par le méthanol à partir de leur solution chloroformique. Sauf exception, le dialcool employé étant en excès, les extrémités de leur chaîne portent un groupement hydroxyle. Nous les représenterons par la formule



$$HO-\left[(CH_2)_x-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_y-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\right]_n-(CH_2)_x-OH$$

1. *Absorption de polyesters par l'urée et la thiourée.* — Nous avons utilisé une technique déjà décrite ([1]) : une solution benzénique à 2 % de polyester est agitée avec de l'urée, ou de la thiourée, recristallisée, finement broyée (diamètre des grains : $< 0{,}05$ mm) et séchée. Les progrès de la réaction sont suivis en déterminant, après centrifugation, l'extrait sec de la solution sur des prises d'essai successives.

Dans le cas de l'urée nous avons rassemblé, sur le tableau I, quelques résultats de nos expériences. Il en ressort que le taux limite d'absorption est compris entre 46 et 48 g de polyester pour 100 g d'urée; il est atteint plus ou moins rapidement. Une période d'inhibition, qui peut varier de 30 à 500 h précède la réaction. On la réduit parfois en ajoutant environ 10 % d'éther de pétrole à la solution benzénique du polyester. Cette influence est peut-être en relation avec le caractère de « mauvais solvant » du mélange, mais il n'est pas possible de rejeter l'hypothèse d'impuretés accélératrices contenues dans l'éther de pétrole.

Le processus d'absorption est aussi accéléré lorsqu'on opère à des températures plus élevées.

Les polyesters, portant à chaque extrémité de leur chaîne un groupe carboxyle s'absorbent plus lentement. Des déterminations d'extraits secs

plus fréquentes montrent que ce ralentissement est dû à un palier caractéristique à mi-absorption.

Le polyester de l'acide hydroxy-11-undécanoïque fait figure d'exception, l'urée ne l'absorbe pas, même après 3 000 h d'agitation, dans les conditions expérimentales décrites précédemment.

TABLEAU I.

Absorption des polyesters par l'urée.

Polyesters (P. E.).	Masse moléculaire moyenne (en nombre M_n);	Point de fusion (°C). P. E.	Point de fusion (°C). Combinaison urée/P. E.	Taux d'absorption en grammes de polyester pour 100 g d'urée. 100 h.	300 h.	2 000 h.
Polyadipate de diméthylène ($x = 2$, $y = 6$)	7 000	47,5	148	18,2	27,8	48,0
Polyadipate d'hexaméthylène ($x = 6$, $y = 6$)	12 000	56	147	1,0	37,0	47,0
Polysébaçate de décaméthylène ($x = 10$, $y = 10$)	25 000	71	145	1,0	1,8	46,0
Polysuccinate de décaméthylène ($x = 10$, $y = 4$)	2 400	68	150	1,0	32,0	47,0
Polysuccinate de décaméthylène (extrémités—COOH)	3 500	69	145	9,3	19,6	32,8
Polyester de l'acide hydroxy-11-undécanoïque	17 000	82	–	0	0	0

Il est par ailleurs remarquable que la thiourée n'absorbe aucun des polyesters expérimentés, même après 3 000 h d'agitation, alors qu'elle capte près de deux fois son poids de polyoxyéthylène [1].

2. *Propriétés des combinaisons urée-polyester.* — Les points de fusion des produits d'addition saturés isolés sont nets et supérieurs à la fois à celui de l'urée (132,7°C) et à ceux des polyesters. Ils sont mentionnés dans le tableau I. Ces composés ne cèdent pas leur polyester par ébullition dans le benzène.

Les spectres d'absorption infrarouge, pris sur des échantillons solides sont semblables; ils diffèrent de celui de l'urée par la position de quelques maximums indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fréquences de vibration (cm^{-1}). Urée.	Composé d'addition.	Nature de la vibration.
3 430	3 290	ν(N—H) hors du plan
3 315	3 155	ν(N—H) dans le plan
1 458	1 473	ν(C—N)
1 000	1 009	ν(C—N)
786	788	(OCNN)

Les fréquences de vibration du groupe (N—H) se trouvent abaissées en raison du renforcement des liaisons hydrogène. D'autre part, la bande

d'absorption du groupe (C—N) à 1009 cm^{-1}, bien que peu déplacée, est beaucoup plus intense. Cela s'explique par le fait que le groupe (C—O) étant très polarisé par le renforcement de liaisons hydrogène, sa vibration, en phase avec celle du groupe (C—N), tendra à augmenter l'intensité de cette dernière bande (2).

3. *Structure des composés d'addition.* — Les clichés de diffraction de rayons X de nos produits (A), pour la raie Kα du cuivre, sont identiques à celui de la combinaison formée par le *n*-octadécane avec l'urée (B).

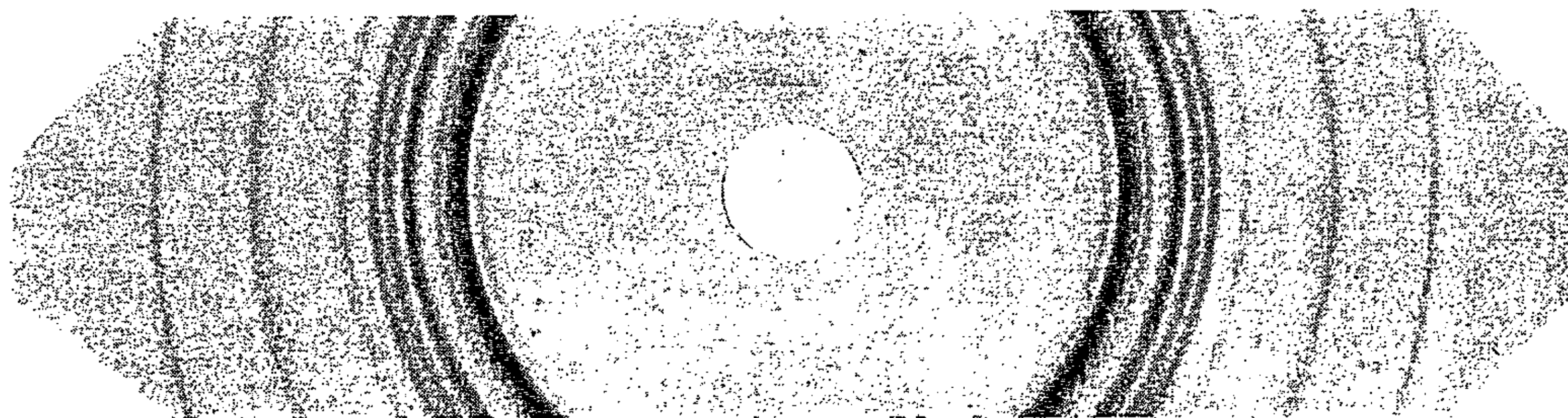


Fig. A.

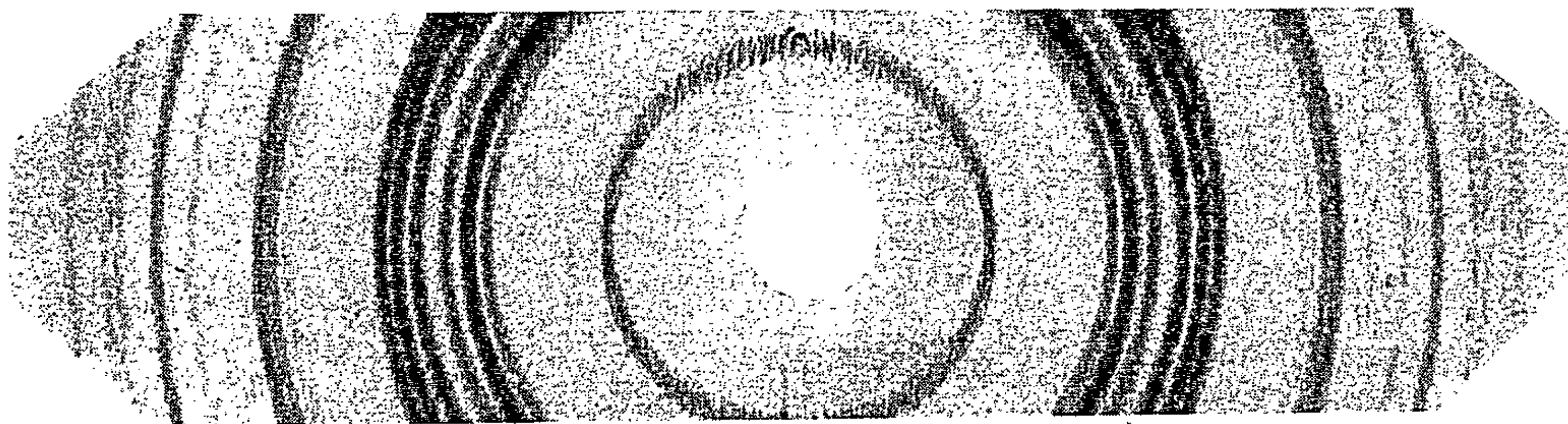


Fig. B.
Clichés de rayons X :
(A) Combinaison urée-polyester; (B) Combinaison urée-*n*-octadécane.

Le calcul précis des distances réticulaires confirme qu'ils se classent bien parmi les combinaisons d'insertion classiques de l'urée avec les petites molécules, où l'urée possède une structure hexagonale « en canal ». Nous avons vérifié que les dimensions de la maille élémentaire étaient en parfait accord avec celles déterminées par A. E. Smith (3) pour la combinaison urée-*n*-hexadécane.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. Parrod et A. Kohler, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1046; *J. Polym. Sc.*, 48, 1960, p. 457; G. Hild, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1962; G. Hild, A. Kohler et J. Parrod, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2064; J. Parrod, A. Kohler et G. Hild, *Makromol. Chem.* (sous presse).

(2) P. H. H. Fischer et C. A. Mc Dowell, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 187.

(3) H. U. Lenne, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 1; A. E. Smith, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 224.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'époxydation des polyisoprènes*-1.4 cis. Note (*) de MM. **Claude Roux**, **René Pautrat**, **Roland Cheritat** et **Christian Pinazzi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide monoperphtalique est proposé comme agent d'époxydation sélective des doubles liaisons polyisopréniques. La formation de cycles oxiranes est effectivement constatée, mais des structures allyliques apparaissent également, sans doute par suite de la déprotonation de méthyles. On constate que les vitesses d'époxydation de divers polyènes sont influencées par la structure de la double liaison.

L'époxydation des polyisoprènes-1.4 *cis* a déjà été envisagée ([1]). Cependant, l'emploi d'acide perbenzoïque ou d'acide peracétique ([2]) conduit en plus de la réaction de Prileschajew, à diverses oxydations et coupures de chaînes. En fait, la question n'avait jamais été élucidée.

On a utilisé un réactif plus spécifique de la double liaison « polyisoprénique », laquelle possède une densité électronique favorable à l'addition des restes électrophiles [([3]), ([4])] : l'ion H-O+ [([5]), ([6])] issu de l'acide orthomonoperphtalique [([7]), ([8])] a une affinité particulière pour ces doubles liaisons. Divers auteurs ont montré que ce peracide réagissait bien avec certaines doubles liaisons terpéniques [([9]), ([10])] et que la vitesse d'époxydation était fortement influencée par la présence de groupements donneurs d'électrons ([11]).

Le polyisoprène-1.4 *cis*, en solution très diluée dans CCl_4, est traité par l'acide monoperphtalique en atmosphère inerte et à 0°C. Après réaction, le produit précipité et purifié est soumis aux microdéterminations C, H, O. On calcule l'indice n d'après le taux d'oxygène trouvé par comparaison avec le témoin (n = nombre de motifs C_5H_8 attaqués pour 100 unités isopréniques).

La figure 1 montre la variation de n en fonction du rapport molaire initial : $m = C_8H_6O_5$ (acide monoperphtalique)/C_5H_8 (unité isoprénique).

Il est possible d'obtenir une modification totale ($n = 100$) ce qui donne :

Tableau I.

	C %.	H %.	O %.	n.
Théorie $(C_5H_8O)_n$	71,42	9,52	19,05	100
Trouvé	71,60	8,60	19,71	100
Témoin $(C_5H_8)_n$	88,31	11,80	0,68	0

Les polyisoprènes modifiés présentent en spectrographie infrarouge la bande caractéristique du cycle oxirane à 870 cm^{-1}, confirmée par une forte absorption à 1240 cm^{-1} ([12]). Lorsque le taux de modification augmente, la bande à 835 cm^{-1} (C=C *cis*) diminue tandis qu'à côté du pic à 874 cm^{-1} apparaissent des nouvelles bandes à 860 cm^{-1} ($>C=CH_2$) et 3350-1055 cm^{-1} (OH). Ces dernières peuvent être attribuées à des structures allyliques : $H_2C=C—CHOH—$.

La présence de ces groupes fonctionnels est confirmée par les réactions qui les caractérisent. Le dosage des époxydes par le chlorhydrate de pyridine montre que, suivant les conditions opératoires, 70 à 95 % de l'oxygène sont fixés sous la forme de cycles oxiranes. Ceux-ci peuvent être ouverts par l'action de CH_3OH en présence de H_2SO_4, ce qui entraîne

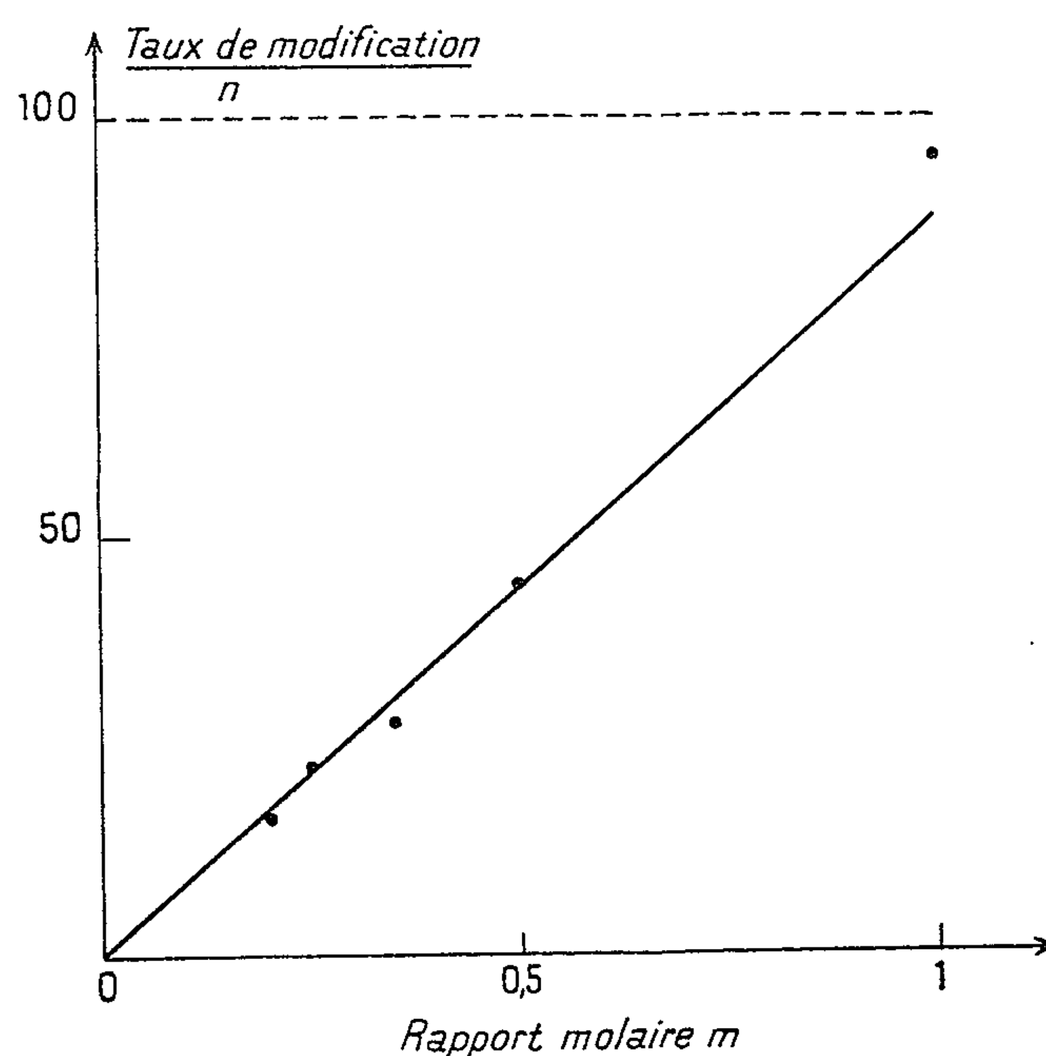


Fig. 1. — Variation du taux de modification *n* en fonction du rapport molaire *m* (0°C, 16 h).

un renforcement de l'absorption en infrarouge à 3 450 et 1055 cm^{-1} (OH) et l'apparition d'une bande étheroxyde importante à 1125 cm^{-1}. L'augmentation de la teneur en oxygène est bien proportionnelle au nombre des groupes époxydes. L'hydrolyse a été effectuée et elle donne les résultats attendus; la dinitro-2.4 phénylhydrazine ne réagit pas, ce qui exclut

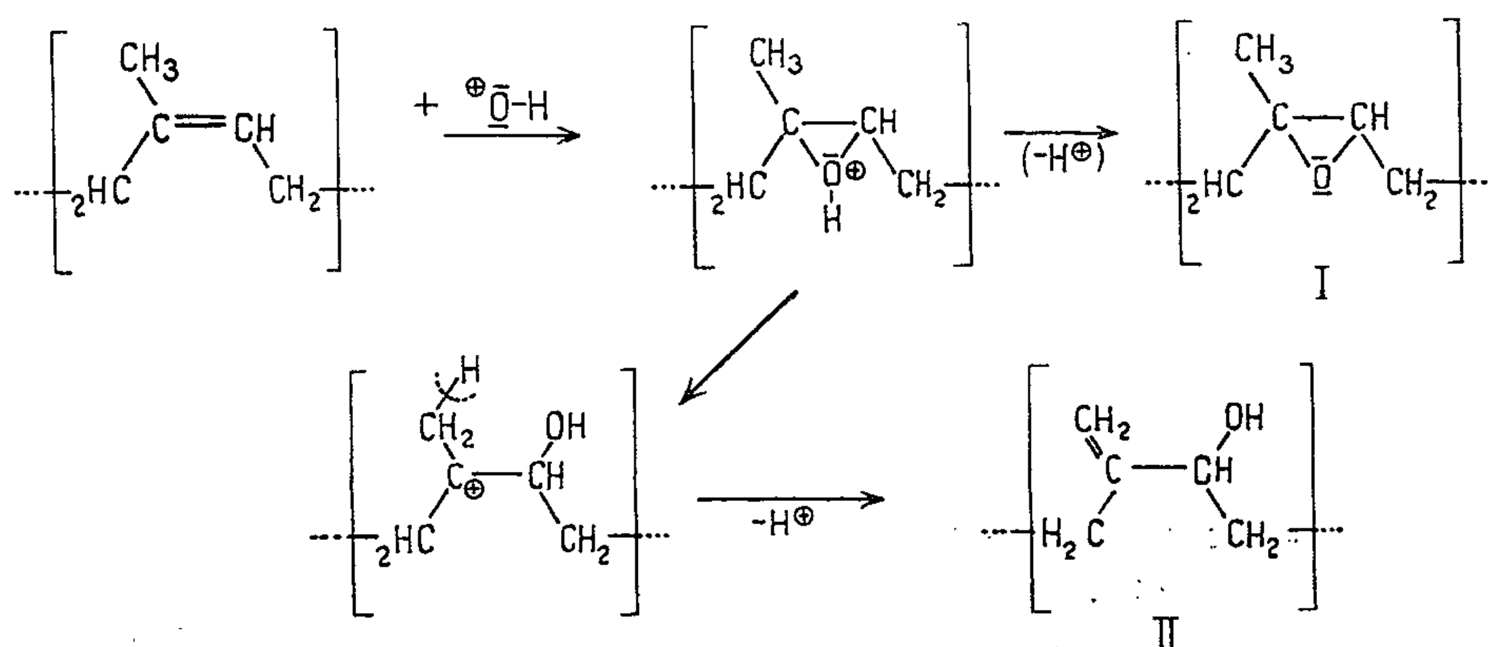


Fig. 2. — Époxydation des polyisoprènes-1.4 *cis*, par l'acide monoperphtalique.

un réarrangement des oxiranes en carbonyles. Les fonctions époxydes peuvent produire des pontages intermoléculaires; on constate en effet une insolubilisation de la substance ci-dessus décrite lorsqu'on la chauffe en présence de diamines ou d'anhydrides de diacides.

Si l'on compare les viscosités intrinsèques du polyisoprène témoin $[\eta_0]$ et d'un polyisoprène modifié à 20 %, on trouve une valeur $[\eta]/[\eta_0] = 0,92$ qui semble indiquer une faible dégradation des chaînes macromoléculaires.

Par analogie avec le mécanisme de l'époxydation des oléfines simples, un schéma réactionnel est proposé (*fig.* 2). La forme (I) correspond à une addition qui en principe respecte la configuration *cis* de la molécule et la réaction (II) à une autre forme de stabilisation de l'oxonium.

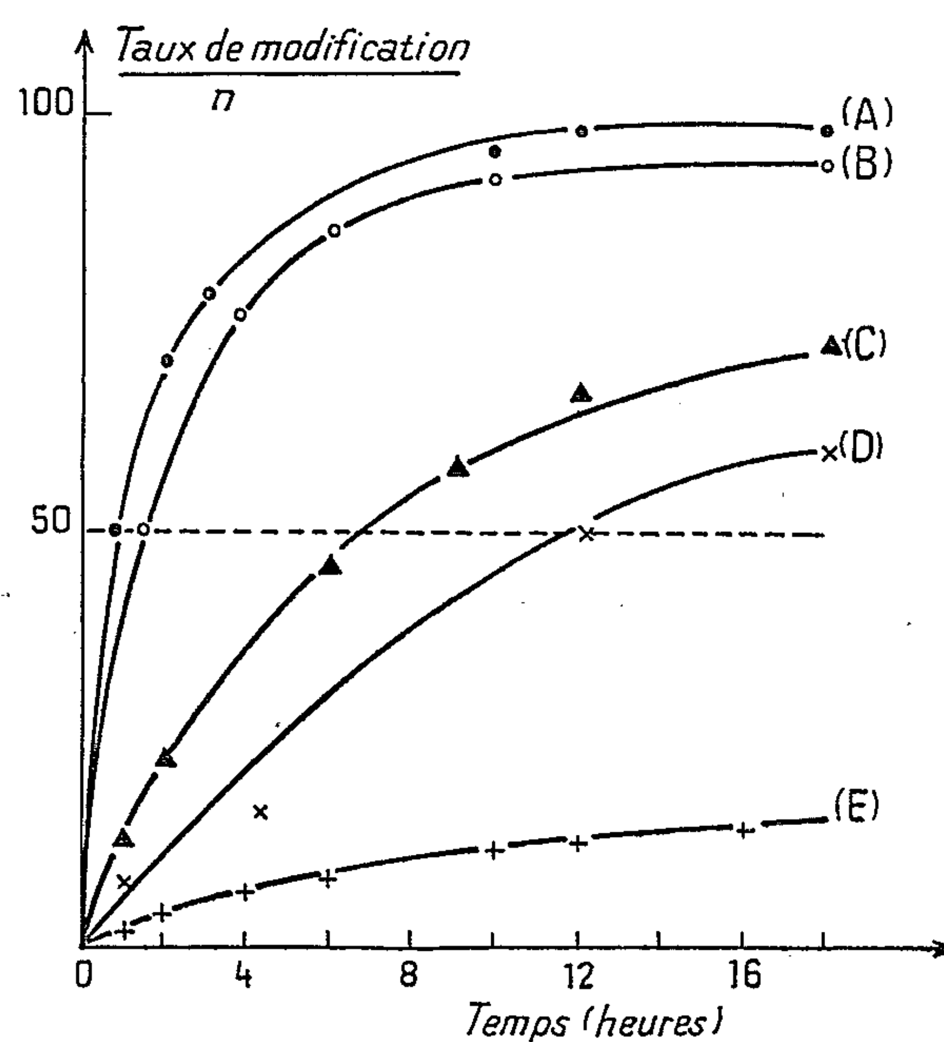


Fig. 3. — Variation du taux de modification n en fonction de la durée de réaction pour différents polyènes.

Les produits qui viennent d'être décrits présentent un aspect et des propriétés qui varient avec n. Au-delà de $n = 40$, les propriétés viscoélastiques s'altèrent rapidement, la solubilité dans les solvants hydrocarbonés diminue lorsque n augmente, tandis que la compatibilité avec les solvants oxygénés s'accentue.

Si l'on considère d'autres polyènes, l'action de l'acide monoperphtalique conduit aux résultats mentionnés sur la figure 3.

Nature du polyène.	Temps en minutes pour une modification $n = 50$.
Polyisoprène-1.4 *cis* (A)	52
Polyisoprène-1.4 *trans* (B)	75
Polybutadiène-1.4 *cis* (C)	360
Copolymère butadiène (76,5)-styrolène (23,5) (D)	720
Polychloroprène (prédominance *trans*) (E)	2 880

Dans le domaine des macromolécules polyéniques, l'acide monoperphtalique permet d'obtenir des époxydations sans altération notable du squelette hydrocarboné et de préparer ainsi des macromolécules linéaires comportant un nombre variable de cycles oxiranes.

(*) Séance du 11 mai 1964.

(1) R. Pummerer et A. Burckhardt, *Ber.*, 55, 1922, p. 3458.

(2) W. J. S. Naunton, *The Applied Science of Rubber*, E. Arnold, Londres, 1961, p. 108.

(3) G. Salomon, *Chem. Weckbl.*, 45, 1949, p. 621.

(4) C. Pinazzi, R. Chéritat et R. Pautrat, *Rev. gén. Caout.*, 39, 1962, p. 1951.

(5) D. Swern, *Chem. Rev.*, 33, 1943, p. 27; *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1962.

(6) Tuong Chi Cuong, *Thèse*, Paris, 1958.

(7) M. Mousseron-Canet, M. Mousseron et C. Levallois, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 376.

(8) E. H. Farmer et coll., B. P. n° 572.575, 1945.

(9) O. Jeger, M. Montavon, R. Nowack et L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1869.

(10) M. Stoll, P. Bolle et L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1502.

(11) J. Böesken et J. Stuurman, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 39, 1936, p. 2.

(12) G. Salomon et A. Van der Schee, *J. Polymer Sc.*, 14, 1954, p. 18.

(13) J. Böesken et J. Stuurman, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56, 1937, p. 1034.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'Institut Français du Caoutchouc, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le bispéri-tétraphénylnaphtalène. Son caractère de bloc résonnant tridimensionnel.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse** (*) et **Yves Lepage.**

Les phényles en péri étant obligatoirement accolés par leurs faces en position perpendiculaire au plan de support, on établit que deux de ces paires, asssociées par un motif naphtalénique, développent une conjugaison spécifique, faisant du bispéri-tétraphénylnaphtalène une véritable unité de résonance tridimensionnelle, non réductible à de plus faibles dimensions. Les arguments sont tirés de comparaisons spectrales (ultraviolet visible et R. M. N.) dans les trois séries : naphtacénique, anthracénique et naphtalénique.

Nous nous étions attachés ([1]) à la préparation du tétraphénylnaphtalène péri, I, en vue d'étudier, dégagées de toute influence adventive, les propriétés de l'ensemble formé par quatre phényles en deux paires occupant les sommets péri de part et d'autre d'un motif naphtalénique, II, ensemble observé pour la première fois ([2]) chez le rubrène, ou mésotétraphénylnaphtacène, IV.

Ce sont les propriétés d'absorption dans le domaine visible-ultraviolet, ainsi que le spectre R. M. N., qui ont retenu dès l'abord notre attention en raison des anomalies de résonance qui étaient à prévoir d'après les observations déjà faites sur deux de ses benzologues [([2]), ([3]), ([4])].

Chez ces corps, en effet, pour des raisons stériques inéluctables, les phényles, étroitement accolés par leurs faces dans chaque paire, sont astreints à la position strictement orthogonale par rapport à leur support aromatique III.

D'après les règles classiques, une telle disposition devrait, sinon interdire, du moins réduire considérablement les possibilités de conjugaison entre les cinq constituants. De là résulterait que l'introduction en groupe des quatre phényles sur un hydrocarbure ne devrait guère en déplacer le spectre vers le rouge. Or, on constate, au contraire, un effet bathochrome considérable, révélateur d'un type insolite de résonance.

a. Absorption dans le domaine visible-ultraviolet ([7]). — Le tétraphénylnaphtalène permet déjà de régler d'emblée une première question restée en suspens jusqu'ici : le phénomène, d'après les antécédents, ne serait-il pas sous la dépendance d'une structure acénique ? Les courbes de la figure 1 répondent catégoriquement par la négative : la courbe du corps tétraphénylé se détache assez largement vers le rouge de celles des trois autres corps phénylés pour démontrer l'activité du support naphtalénique.

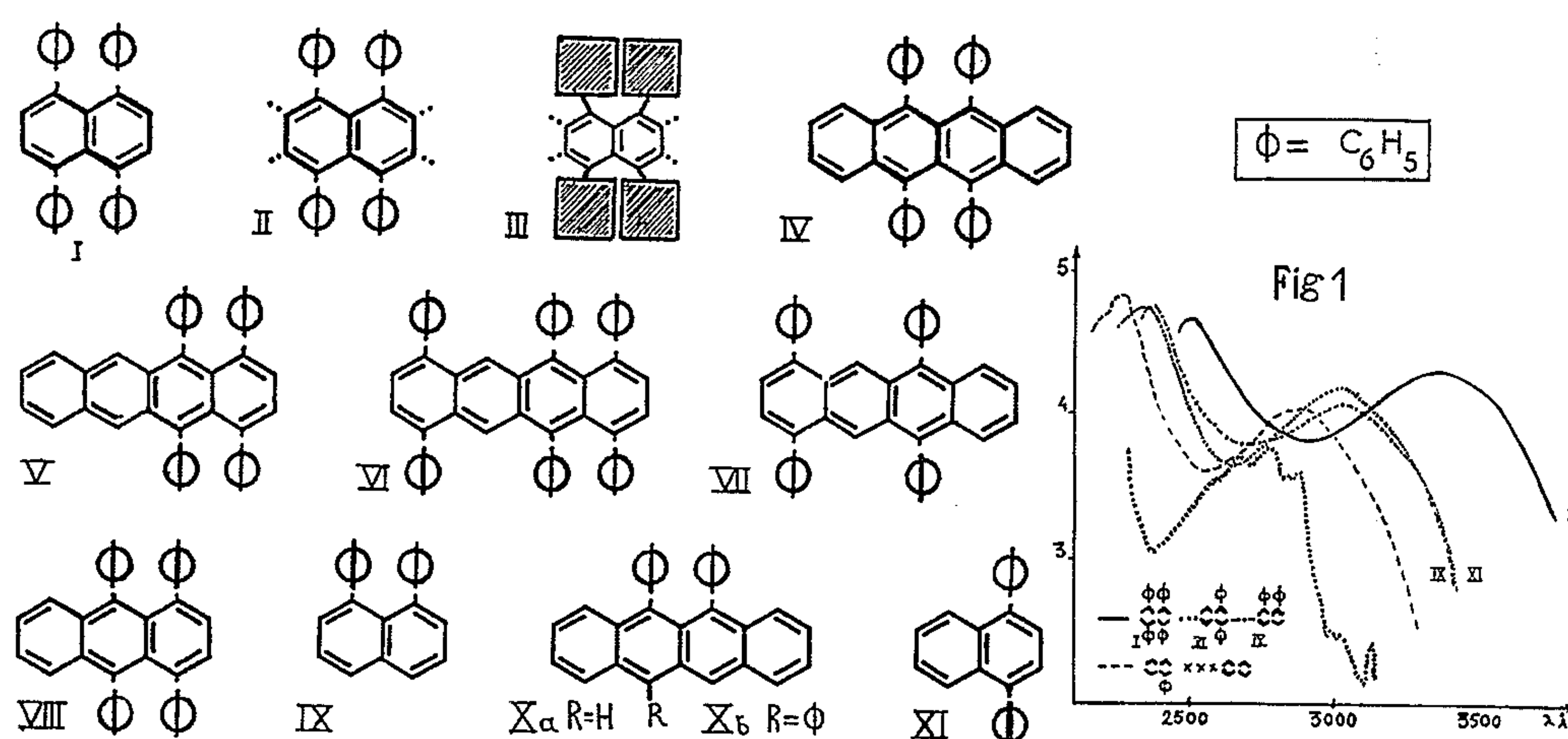
Il y aurait grand intérêt à mesurer cette singulière propriété. Faute de moyen connu à ce jour, on en est réduit à des comparaisons chiffrées appropriées, comme la tentative en avait été faite au début de cette étude (Douris 3 *c*). On a repris la méthode sur de nouvelles bases et compte

(*) Membre de l'Académie.

étant tenu des éléments récents. A cette fin, on a groupé dans le tableau I, pour les séries naphtalénique, anthracénique et naphtacénique, les déplacements spectraux produits par les introductions successives des quatre phényles, ces déplacements étant exprimés en longueurs d'onde ($\Delta\lambda$ en Å) et en nombres d'ondes ($\Delta\nu'$ en cm^{-1}).

L'examen de ce tableau appelle les observations suivantes.

Les déplacements sont rapportés au maximum de la première bande située du côté du rouge. Pour les naphtacènes, qui ont tous une structure fine, aucune difficulté ne se présente dans la définition de cette bande. Il n'en est pas de même pour les anthracènes et les naphtalènes, où la structure fine du premier terme est fondue en une large bande unique par introduction des phényles. On a fait alors l'approximation de prendre



comme repère initial, pour le naphtalène, la crête maximale du groupe et pour l'anthracène, qui a deux crêtes sensiblement égales, celle du centre. Ce mode assez particulier de repérage est légitimé par le bon accord avec les chiffres relatifs au deuxième phényle, qui ne comportent plus les mêmes incertitudes : effectivement, le chiffre ainsi trouvé, en angströms, pour le déplacement dû au deuxième phényle avoisine celui du premier, avec un écart admissible.

Les corps tétraphénylés en péri, inscrits au tableau, sont au nombre de quatre, figurant, au complet, tous ceux qui peuvent exister dans les trois séries. On en a exclu les autres corps tétraphénylés actuellement connus ([4]), porteurs de fonctions, leurs cas plus compliqués exigeant une étude à part. On a même écarté un hydrocarbure, l'hexaphénylnaphtacène, VI, chez lequel la présence séparée d'une paire de phényles supplémentaires introduit déjà une petite perturbation de la résonance, trahie par un recul hypsochrome imprévu. L'adjonction, en effet, du couple isolé de phényles au corps tétraphénylé V, pour passer à VI, aurait dû se solder par un gain minimal de 150 Å (75 Å étant la valeur *calculée* pour les phényles en benzo), ce qui aurait porté de 5175 Å pour V,

TABLEAU I.

Effets bathochromes, dus aux introductions successives de quatre phényles (= φ), en positions péri-transannulaires. Évaluations par les déplacements [longueurs d'ondes (Δλ) et nombres d'ondes (Δν')] *de la bande ou de la crête dominante la plus proche du rouge.*

Les valeurs les plus significatives sont encadrées, les chiffres en caractères gras étant ceux des nombres d'ondes.

Les spectres naphtacéniques et anthracéniques ont été pris en benzène et leurs enregistrements faits (ou refaits) par Douris [3], sauf celui de l'isorubrène V enregistré par Lepage [4]. Les spectres naphtaléniques ont été pris en cyclohexane et enregistrés par nous-mêmes, sauf les corps monophénylé [cyclohexane, R. A. Friedel et M. Orchin [13]] et diphénylé péri [alcool, House et coll. [10]]; de plus, pour la comparaison avec l'isomère péri, le spectre du corps diphénylé antio (para) a été pris également en alcool, où il s'est montré identique au spectre en cyclohexane.

Hydrocarbures de base	Sommets de référence		Valeurs trouvées pour 1, 2 et 3 phényles : Φ						valeurs pour 4 phényles Φ_4							
			Φ_1		Φ_2		Φ_3		observées				calculées par 4× Φ_1		exaltations	
	λ Å	ν' cm⁻¹	Δλ Å	Δν' cm⁻¹	Δλ Å	Δν' cm⁻¹	Δλ Å	Δν' cm⁻¹	Δλ Å	λ Å	ν' cm⁻¹	Δν' cm⁻¹	Δλ Å	Δν' cm⁻¹	Δλ Å	Δν' cm⁻¹
Naphtacène (1ère bande)	4755	21030	85	−370 méso	210	−890 péri Xa	285	−1190 Xb	535	5290 symétrique IV rubrène	18900	**−2130**	340	−1480	195	**−650**
					175	−750 "antio" et "dia"			420	5175 non symétrique V isorubrène	19320	**−1710**	340	−1480	80	**−230**
									325	5080 Φ découplés VII	19690	−1340	340	−1480	−15	+140
Anthracène (crête centrale)	3565	28050	70	−540 méso	155	−1170 méso (antio)			420	3985 VIII	25090	**−2960**	280	−2160	140	**−800**
Naphtalène (crête maximale)	2760	36230	120	−1510	240	−2900 péri IX			610	3370 I	29670	**−6560**	480	−6040	130	**−520**
					250	−3010 antio (para) XI										
			A		B		C		D				E		F	

à 5 325 Å pour VI, le sommet de référence : or, celui-ci n'est qu'à 5 280 Å pour VI, soit avec un retrait de 45 Å, un peut fort pour être imputable aux incertitudes inhérentes à notre système de confrontations.

Il y aurait donc là un premier exemple d'un certain antagonisme de résonances entre systèmes phényliques, trop éloignés pour établir une conjugaison faciale de leurs orbitales : les deux résonnent alors indépendamment, mais en légère discordance. On aura à revenir plus tard sur cette importante notion [*voir*, déjà : Lepage [5]].

Un sort inverse de celui de l'hydrocarbure hexaphénylé VI a été fait au tétraphényl-1.4.6.11 naphtacène [3b], VII, qui a été inscrit au

tableau I, alors que le découplement de ses deux paires de phényles aurait dû l'en exclure. Son adjonction à ses isomères avec phényles accouplés se justifie par la démonstration saisissante qu'elle permet d'une *résonance spécifique*, liée à l'accolement facial par paires, des quatre phényles. Effectivement, le simple rapprochement des deux couples de phényles séparés dans VII, pour passer aux isomères quadriconjugués IV et V, suffit à produire un déplacement spectral considérable : 95 Å pour donner l'isorubrène V, non symétrique, et 210 Å pour le rubrène IV, symétrique, soit, pour ce dernier, un déplacement bathochrome en angströms, aussi fort que celui de l'introduction en péri sur le naphtacène simple des deux premiers phényles.

On ne connaît à l'heure actuelle (6) qu'un seul hydrocarbure à trois phényles *groupés*, dont deux en péri, corps qui appartient à la série du naphtacène X. Cependant, on a cru devoir lui consacrer une colonne (col. C), pour mettre en relief le saut considérable que fait la bande par l'implantation du quatrième phényle, soit 250 Å, alors que celle du troisième (sur l'isomère péri) n'avait donné que 75 Å.

Les valeurs globales pour les déplacements correspondant à quatre phényles associés (col. D) manifestent l'intensité du pouvoir chromophorique de ce groupe.

On remarquera, notamment, les chiffres particulièrement élevés, 610 Å ou 6 560 cm^{-1}, qui concernent le tétraphénylnaphtalène, où le groupe se présente « nu » pourrait-on dire, donc sans adjuvant d'aucune sorte. On en retire même l'impression qu'une résonance extérieure, comme celle d'un enchaînement acénique, ne lui est pas spécialement favorable. Au reste, on a vu plus haut que le groupe était peu tolérant à l'égard des influences extérieures [pour d'autres cas, *voir* (5)].

En vue de faire mieux ressortir l'importance vraie des chiffres globaux de la colonne D, on a reporté dans la colonne F les exaltations par rapport à la règle additive, calculée (col. E) en multipliant par 4 dans chaque série la valeur relative à un seul phényle (φ_1, col. A).

b. Résonance magnétique nucléaire (8). — Il était à prévoir, d'après les données connues (9) sur l'anisotropie magnétique d'un noyau aromatique, que les protons de chacun des phényles péri subiraient de la part de l'autre phényle une occultation (« blindage ») tendant à déporter leurs signaux vers les champs forts.

Un tel déplacement vient justement d'être constaté par House (10) dans un travail concernant le diphényl-1.8 naphtalène (péri), IX. Les protons de ces phényles péri apparaissent vers $\delta = 6{,}85$ p.p.m. ($\tau = 3{,}15$ p.p.m.), déplacés vers les champs élevés d'environ 0,53 p.p.m. par rapport aux protons des phényles du phényl-1 naphtalène ($\delta' = 7{,}38$).

Nous avons retrouvé un déplacement comparable, en intensité et en signe, pour quatre hydrocarbures possédant un ou deux couples de phényles

en péri : tétraphénylnaphtalène, I, entre 6,9 et 7,0; rubrène, IV, entre 6,8 et 7,2; diphényl-5.6 naphtacène (péri), X *a*, entre 6,8 et 7,2; triphényl-5.6.11 naphtacène, X *b*, entre 6,8 et 7,2.

Ce dernier corps peut encore servir, à lui seul, de base de comparaison, puisque dans son spectre le phényl isolé se manifeste à 7,6.

D'autres éléments de comparaison ont été trouvés, d'abord par House [10] chez le diphényl-1.7 naphtalène, à $\delta = 7,49$ ($\tau = 2,51$), ensuite par nous chez le diphényl-1.4 naphtalène (antio ou para), XI, vers 7,5.

Ce déplacement est en accord avec notre hypothèse sur la géométrie inhabituelle, III, de ce genre de molécules : il en est donc la confirmation.

c. Interprétations. — La résonance du système quadriphénylé tire son originalité d'une action de voisinage s'exerçant à travers l'espace, sans liaisons chimiques ordinaires, et qu'on pourrait appeler une « résonance de proximité ».

Ainsi que l'hypothèse en avait été déjà émise au départ [3], elle se rattache à la fois aux observations de Cram [11] sur les paracyclophanes et à celles de Clar et Marschalk [12] sur les halogénonaphtacènes. Maintenant, nous avons en mains de quoi mieux la préciser.

Tout d'abord, elle est, au premier chef, une action réciproque des phényles par leurs faces, donc une interpénétration faciale de leurs orbitales, comme chez les cyclophanes. Mais c'est, en même temps, une connexion entre eux par système conjugué de liaisons normales comme chez les halogénonaphtacènes. C'est enfin, comme l'établit définitivement le cas du tétraphénylnaphtalène, un mode nouveau de conjugaison, une conjugaison suivant la troisième dimension.

Quant à la résonance faciale simple, celle d'une seule paire de phényles prise isolément, elle n'a que des répercussions modérées sur le spectre, d'après la comparaison entre un corps diphénylé péri et ses isomères « antio » (φ en vis-à-vis) ou « dia » (φ en diagonale), (tableau, col. B). Elle se limite, en somme, à maintenir les actions bathochromes, propres à chacun des deux phényles, à l'encontre de l'influence annihilante de leurs positions croisées, relativement à leur support polycyclique; tout au plus donne-t-elle une légère exaltation, 35 Å, dans le cas du naphtacène, et il y aurait même une régression, minime il est vrai, avec le naphtalène. Il faut l'intervention, en vis-à-vis, d'une deuxième paire de phényles accolés par leurs faces pour que le phénomène prenne sa grande ampleur.

A son tour, le noyau bicyclique a besoin du concours simultané des deux paires de phényles accolés pour déclencher son étrange activité stimulante de conjugaison transannulaire, car, hors de ce type d'encadrement, il reste passif à l'égard des phényles découplés, même ordonnés en positions transannulaires. C'est ce qui a lieu pour les dérivés diphénylés des trois séries (tableau I, col. B), ainsi que pour le tétraphénylnaphtacène à phényles découplés VII (col. D, E et F) : chez ces divers corps, les

déplacements de bandes évalués en angströms, obéissent en gros à la règle additive simple.

Tout ceci démontre clairement le rôle synergique essentiel que joue, dans la résonance anormale du groupe tétraphénylé, le support naphtalénique, malgré sa position orthogonale relativement à celle des quatre substituants. C'est bien là, par suite, une nouvelle preuve, définitive celle-ci, d'une résonance à trois dimensions.

Une conséquence en découle, c'est l'obligation d'admettre la possibilité de résonance à des systèmes orthogonaux lorsque certaines conditions de symétrie sont réalisées ([14]).

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) Ch. Dufraisse et Y. Lepage : *a. Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2697; *b. Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1507. *c.* Suivant de près cette dernière publication, qui était du 20 janvier, un intéressant Mémoire de Bergmann (*Tetrahedron*, fascicule de février) contenait, entre autres résultats, une description du bispéri-tétraphénylnaphtalène, lequel était obtenu par une méthode semblable à la quatrième des nôtres, c'est-à-dire avec le tétraphénylisobenzofuranne comme intermédiaire (E. D. Bergmann, Sh. Blumberg, P. Bracha, et Sh. Epstein, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 195). Les données des auteurs sur l'hydrocarbure concordent avec les nôtres, à de menus détails près.

(2) *a.* Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1440; *b.* Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1394.

(3) *a.* R. G. Douris, *Thèse*, Paris, 1959 et *Ann. Chim.*, 4, n° 13, 1959, p. 516; *b. Ibid.*, p. 513. *c.* Douris avait établi ([3a]) un ingénieux système de coefficients généraux permettant de calculer, en longueurs d'onde, les déplacements bathochromes dus aux phényles. Ce procédé n'a malheureusement pas pu être retenu pour la présente étude : convenant bien aux séries du naphtacène et de l'anthracène, à partir desquelles il avait été constitué, il donne des valeurs aberrantes en série naphtalénique. Au surplus, il est inutilisable à l'échelle des nombres d'ondes, où ses régularités ne sont pas transposables sous une forme simple.

(4) Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1141.

(5) Y. Lepage a signalé d'autres antagonismes de même nature ou de types différents; *voir* notamment ([4]).

(6) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 242.

(7) Les spectres infrarouges, d'une interprétation complexe, ont été réservés pour une étude ultérieure.

(8) Appareil Varian A 60 (Service du Professeur Rigaudy). Le solvant était le deutérochloroforme, avec le tétraméthylsilane comme référence interne ($\delta_{TMS} = 0$). Les enregistrements et leurs interprétations sont dus à M. Basselier.

(9) C. E. Johnson, Jr. et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.

(10) H. O. House, R. W. Magin et H. W. Thompson, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2403.

(11) D. S. Cram et coll., nombreuses publications. *Voir*, notamment, *Rec. Chem. Progr.*, 20, 1959, p. 71.

(12) E. Clar et Ch. Marschalk, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 433.

(13) R. A. Friedel et M. Orchin, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compound*, J. Wiley and Sons, New York, 1951.

(14) La question est étudiée, du point de vue mathématique, par l'équipe du Professeur Daudel au Centre de Mécanique ondulatoire appliquée. *Voir* déjà sur le sujet, H. H. Jaffé et O. Chalvet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1561.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Analogie des propriétés superficielles de l'hydrazine et de l'eau.* Note (*) de MM. **Michel L. Bernard** et **Jean-Claude Goudeau**, présentée par M. Georges Chaudron.

La tension superficielle de l'hydrazine à 99,9 % a été mesurée de même que ses tensions d'adhésion par rapport à des lames d'aluminium. L'action de divers agents tensioactifs sur ces propriétés superficielles a été étudiée et révèle une grande analogie entre l'hydrazine et l'eau.

Des mesures de propriétés superficielles ont été effectuées sur de l'hydrazine titrant 99,9 ± 0,2 % préparée selon la méthode de Pannetier et de Hartoulary (1) et dosée selon la méthode de Penneman et Audrieth (2).

La tension superficielle de l'hydrazine a été mesurée par la méthode dite de « pression maximale de bulles » de Sugden (3) en utilisant le dispositif de Suggit (4) qui permet de travailler sous atmosphère d'azote pur. Les causes d'erreurs dues à la présence d'air (oxydation ou hydratation de l'hydrazine) sont ainsi éliminées. La tension superficielle est obtenue à partir de la formule empirique de Sugden :

$$\gamma = AP\left(1 + \frac{0,69\, r_b g d}{P}\right),$$

où

A est la constante de l'appareil déterminée avec un liquide de tension superficielle connue ($A = 8,66.10^{-3}$ C. G. S.);
P est la différence de pression pour libérer les bulles des deux capillaires;
r_b est le rayon du capillaire de plus grande section;
d est la densité du liquide.

Tableau I.

°C.	γ (dynes/cm).	°C.	γ (dynes/cm).
21	67,35 ± 0,15	32	64,7 ± 0,15
25	66,45	35	64,0
26	66,15	38	63,25
28	65,65	40	62,75
30	65,2		

Nous avons mesuré les tensions superficielles entre 21 et 40°C. La valeur obtenue à 25°C est légèrement inférieure à celle obtenue par Baker et Gilbert à cette même température (5). Compte tenu de la précision de la méthode : 0,3 % (6) et de celle de l'analyse chimique, l'écart entre les deux résultats n'est pas significatif.

Les coefficients de température de la tension superficielle dans le domaine 21-28° est, d'après nos mesures :

$$\left(\frac{d\gamma}{d\theta}\right)_{21\text{-}28^\circ} = -0,24 \text{ dynes/cm/degré},$$

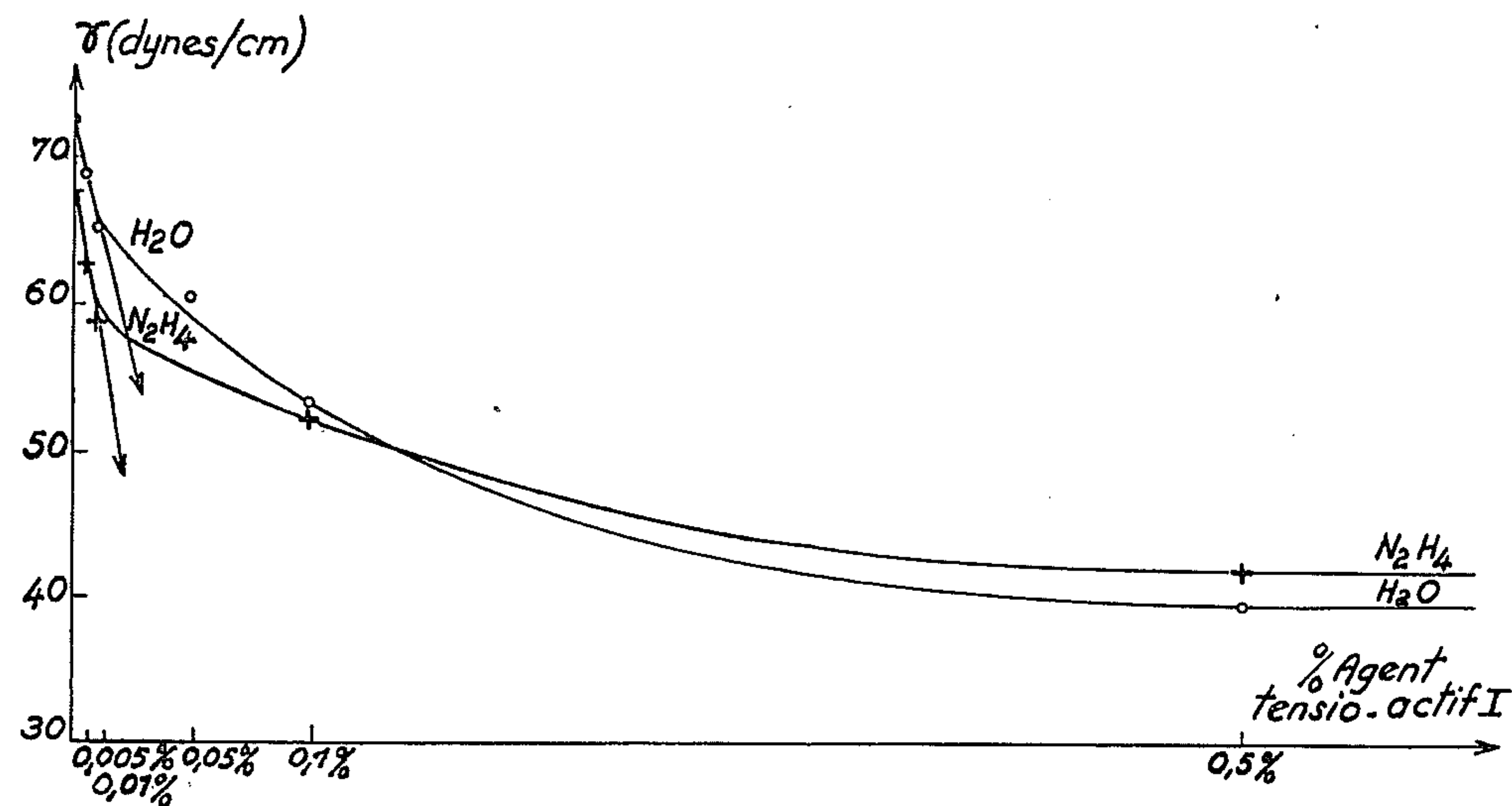
nombre sensiblement le même que celui publié par Baker et Gilbert : — 0,23 dynes/cm/degré.

Les tensions superficielles de solutions de différents agents tensioactifs dans l'hydrazine et dans l'eau ont été mesurées au stalagmomètre de Traube. Les agents tensioactifs utilisés appartiennent aux trois catégories :

Anionique : Laurylsulfate de sodium (I);

Non ionique : Alcool laurique éthoxylé (II);

Cationique : Chlorure de di-isobutyl-crésoxy-éthoxy-éthyl-diméthyl-benzyl-ammonium [hyamine 10 X (III)].



Les tensions superficielles observées tendent vers une limite au-delà d'une concentration de 0,1 % en agent capillaire, et l'on a porté dans le tableau suivant les limites atteintes et les abaissements maximaux observés dans chaque cas.

TABLEAU II.

(Agent tensioactif en solution à 1 % en poids. Température à 20°C. Les résultats sont exprimés en dynes par centimètre.)

	Eau $\gamma_0 = 72,5$.		Hydrazine $\gamma_0 = 67,5$.	
	γ.	$\Delta\gamma_{max}$.	γ.	$\Delta\gamma_{max}$.
Anionique I	38,4	34,1	41,6	24,9
Non ionique II	30	42,5	35	32,5
Cationique III	33	39,5	34,4	33,1

Les modifications observées sur l'hydrazine sont presque aussi importantes que celles observées sur l'eau.

Les courbes $\gamma = f(c)$ représentatives des variations de tension superficielle en fonction de la concentration pondérale en agent tensioactif (par exemple : *fig.* 1, cas de I) peuvent être confondues avec leur tangente à l'origine dans le domaine des solutions idéales très diluées.

Ces tangentes permettent de définir des activités capillaires $(d\gamma/dc)_{c\to 0}$ également très élevées comme l'indique le tableau suivant où l'on a pris comme mesure de l'activité capillaire la valeur du rapport $\Delta\gamma/0{,}5.10^{-4}$ (C. G. S.).

TABLEAU III.

	Activités capillaires. Eau.	Activités capillaires. Hydrazine.
Anionique I	82.10^3	102.10^3
Non ionique II	390 »	148 »
Cationique III	240 »	102 »

Nous avons également mesuré à l'aide du tensiomètre de mouillage J. Guastalla [7], les tensions d'adhésion de l'hydrazine, d'une part et de l'eau, d'autre part, par rapport à des lames minces d'aluminium polies mécaniquement de dimensions $2{,}5\times 2\times 0{,}012$ cm, d'où nous avons déduit les angles de contact θ correspondants tels que $\cos\theta = \tau/\gamma$ (τ, tension d'adhésion).

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Agent tensioactif.	Eau. Al écroui τ.	θ.	Eau. Al recuit τ.	θ.	Hydrazine. Al écroui τ.	θ.	Hydrazine. Al recuit τ.	θ.
Liquide pur	20	72	18	75	15,5	76	14	78
+ 1 % (I)	25	59	24	61	19	63	17,5	65
+ 1 % (II)	26	29	23	39	19	57	18	59
+ 1 % (III)	23,5	57	22,5	59	17	61	16	68

On constate, d'une part, que l'hydrazine est légèrement moins mouillante que l'eau et, d'autre part, que son pouvoir mouillant augmente notablement par addition d'agent tensioactif. On a observé au cours de ces mesures un phénomène d'hystérésis marqué [8] qui peut être notablement réduit par un polissage électrolytique préalable.

L'analogie des propriétés de l'hydrazine et de l'eau mise en évidence : tension superficielle élevée, pouvoir mouillant, action des agents tensioactifs — auxquelles on pourrait encore ajouter le pouvoir moussant — permet de dire que la chimie de surface de l'hydrazine est très voisine de celle de l'eau.

Cette analogie peut d'ailleurs s'expliquer aisément d'après la parenté chimique entre ces deux corps, qui sont des hydrures covalents, doués tous deux d'un moment dipolaire élevé.

L'association de l'hydrazine peut être mise en évidence par l'examen des constantes d'Eotvos et de Trouton. Des études spectroscopiques ont d'ailleurs révélé l'existence d'association dans l'hydrazine, interprétée, soit par la présence d'un dimère (9), soit par celle de liaison hydrogène (10).

L'ensemble des résultats rapportés ici sur l'hydrazine constitue une preuve supplémentaire de l'existence de forces de cohésion élevées dans ce liquide.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) G. PANNETIER et DE HARTOULARY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 941.
(2) R. A. PENNEMAN et L. F. AUDRIETH, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 1058-1061.
(3) S. SUDGEN, *The parachor and valency*, Routledge, Londres, 1930.
(4) R. M. SUGGIT, P. M. AZIG et F. L. W. WETMURE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 676-678.
(5) N. B. BAKER et E. G. GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2479-2480.
(6) T. REIS, *Introduction à la Chimie physique des surfaces*, Dunod, Paris, 1952.
(7) J. GUASTALLA, *J. Chim. Phys.*, 1954, p. 583-589.
(8) L. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 628.
(9) FRESENIUS et KARWELL, *Z. Phys. Chem. Abt.*, B, Pd. 44, Heff. 1, 1939.
(10) YAMAGUSHI, *J. Chem. Phys.*, 1959, p. 318-343.

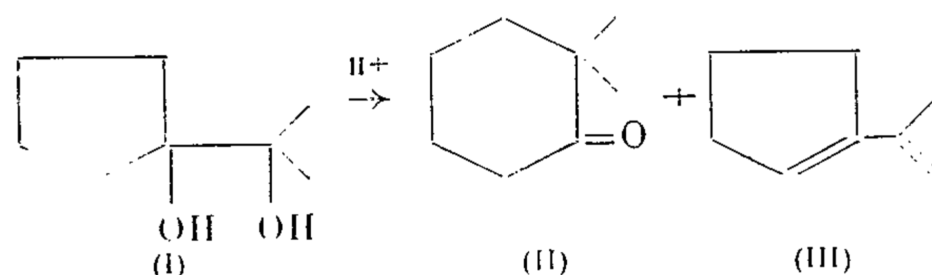
(Laboratoire de Cinétique chimique appliquée de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation de l'isopropényl-1 cyclopentène : application à la synthèse diénique.* Note (*) de

MM. **Georges Le Guillanton**, **Maurice Lamant** et **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

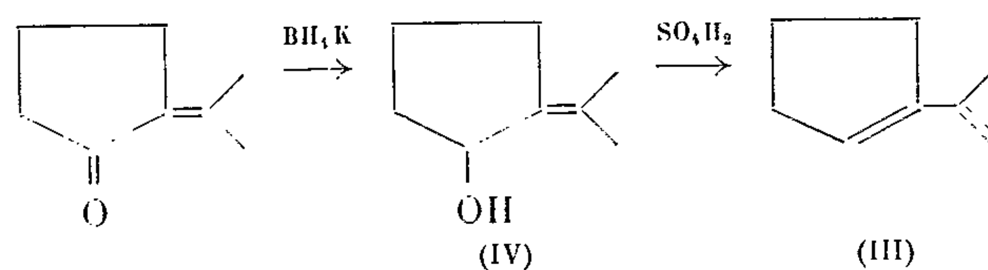
La réduction par BH_4K de l'isopropylidène-2 cyclopentanone conduit à un mélange d'alcools qui, déshydraté par l'acide sulfurique à 40 %, donne l'isopropényl-1 cyclopentène avec un rendement de 40 %. La dimérisation rapide de l'isopropényl-1 cyclopentène, ainsi que la condensation de ce dernier avec l'anhydride maléique, l'acide fumarique et la parabenzoquinone, permet d'obtenir des cycles indéniques dont on étudie spécialement la structure et la réduction.

L'isopropényl-1 cyclopentène (III) a été isolé ([1]) au cours de la déshydratation de l'hydroxy-1' isopropyl-1 cyclopentanol (I), mais la formation de diméthyl-2.2 cyclohexanone (II) est prépondérante.



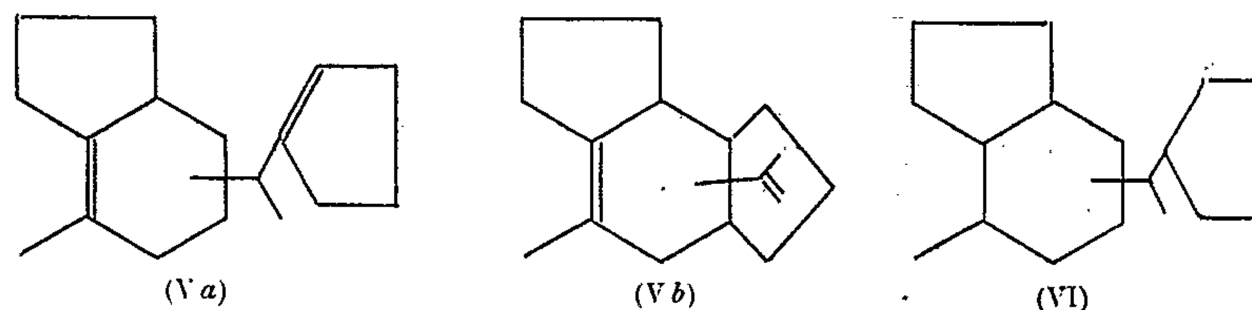
Le diène (III) a été aussi obtenu avec un faible rendement par Malek et Lukes ([2]) à partir du carbéthoxy-2 cyclopentanol.

La réduction de l'*isopropylidène-2 cyclopentanone* ([3]) à l'aide de BH_4K permet de préparer l'*isopropylidène-2 cyclopentanol* ($C_8H_{14}O$), $É_{22}$ 89-90°, F 48°,5, déshydraté ensuite par H_2SO_4 à 40 %.



Nous avions déjà constaté ([4]) que la réduction de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone par BH_4K donnait lieu à quelques réactions parasites. Nous retrouvons ici des phénomènes analogues et obtenons un mélange d'isopropylidène-2 cyclopentanol (IV) (80 %) et d'isopropyl-2 cyclopentanol (20 %). Ce mélange est soumis à la déshydratation sulfurique; on recueille par distillation : l'*isopropényl-1 cyclopentène* (III) (C_8H_{12}), $É_{761}$ 139-142°; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 0,842 [litt. ([2]); $É_{745}$ 131°,5-133°]; puis l'isopropyl-2 cyclopentanol qui ne s'est pas déshydraté et dont le spectre infrarouge montre une bande cétonique à 1720 cm^{-1}, due, semble-t-il, à la présence de petites quantités de diméthyl-2.2 cyclohexanone; enfin, un *dimère* (V) de l'isopropényl-1 cyclopentène $É_{18}$ 164°.

Plusieurs structures sont théoriquement possibles pour ce dimère : (V *a*) et (V *b*).



Nous avions déjà observé ([5]) une dimérisation avec le bicyclopentène-1 yle et conclu, en raison notamment du spectre d'absorption infrarouge, à une structure possédant un radical cyclopenténylé.

Le dimère (V) ne fixe pas d'hydrogène sous pression normale, et l'ozonolyse ne donne pas de formol. Nous adoptons alors la formule (V *a*) pour ce dimère, sans nous prononcer encore sur la position du radical gem-méthyl-cyclopenténył. C'est le *cyclopenténył*-(6.7) *méthyl*-(6.7) *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.5.6.7.7 *a indène* ($C_{16}H_{24}$), $É_{18}$ 164°; n_D^{17} 1,5170; d_4^{17} 0,954.

Analyse : calculé %, C 88,88; H 11,11; trouvé %, C 88,40; H 11,10.

L'hydrogénation de (V *a*) prouve la présence de deux doubles liaisons. On obtient le *cyclopentyl*-(6.7) *méthyl*-(6.7) *méthyl*-4 *hexahydro indane* (VI) ($C_{16}H_{28}$), $É_{12}$ 138-140°; n_D^{15} 1,5008; d_4^{15} 0,942.

Analyse : calculé %, C 87,27; H 12,72; trouvé %, C 86,95; H 12,20.

La rapide polymérisation du diène (III) explique la formation de ce dimère. Il convient donc, dans les réactions de synthèses, d'employer le diène sitôt sa préparation, ou encore d'utiliser directement sans le distiller, le mélange provenant de la déshydratation sulfurique, qui contient presque quantitativement l'isopropényl-1 cyclopentène.

SYNTHÈSES DIÉNIQUES EFFECTUÉES A PARTIR DE L'ISOPROPÉNYL-1 CYCLOPENTÈNE. — *a. Avec l'anhydride maléique :*

On obtient, avec un rendement de 80 %, l'*anhydride de l'acide dicarboxy*-6.7 *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.5.6.7.7 *a indène* (VII), ($C_{12}H_{14}O_3$), $É_{26}$ 222°; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,175.

Analyse : calculé %, C 69,90; H 6,79; trouvé %, C 68,95; H 7,50.

La double liaison n'est pas décelable dans le spectre infrarouge, ce qui, d'après nos travaux antérieurs, semble bien correspondre à la structure (VII), sans migration de la double liaison.

L'anhydride (VII) n'est hydrolysable qu'en milieu très alcalin. Après acidification, on isole le *dicarboxy*-6.7 *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.5.6.7.7 *a indène* (VIII) ($C_{12}H_{16}O_4$), F 155°.

Analyse : calculé %, C 64,29; H 7,14; trouvé %, C 65,65; H 7,30.

La préparation de tels anhydrides avait fait l'objet de travaux antérieurs. Ainsi, Skvarchenko ([4]), en condensant l'hydroxy-1′ isopropyl-1 cyclopentanol (I) avec l'anhydride maléique, obtenait un anhydride cristal-

lisé (F 58°,5). En reprenant cette réaction, nous avons isolé par distillation deux anhydrides : l'un liquide (VII), $É_{26}$ 222°, et l'autre cristallisé (IX), $É_{26}$ 190-200°, F 63°,5. Ce dernier composé présente, dans le spectre infrarouge, une bande à 1645 cm^{-1}. La double liaison a donc subi un déplacement, mais elle n'est pas conjuguée avec le groupement cétonique de la fonction anhydride, et la présence dans le spectre d'une autre bande à 840 cm^{-1}, correspondant à une double liaison du type $>C{=}CH-$, nous fait adopter, pour cet anhydride, la formule (IX).

Cet anhydride (IX) a pu être préparé à l'état pur, en effectuant la condensation diénique de l'isopropylidène-2 cyclopentanol (IV) avec l'anhydride maléique. On obtient l'*anhydride de l'acide dicarboxy*-6.7 *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.3 *a*.6.7.7 *a indène* (IX), ($C_{12}H_{14}O_3$). $É_{14}$ 175-185°, F 63°,5.

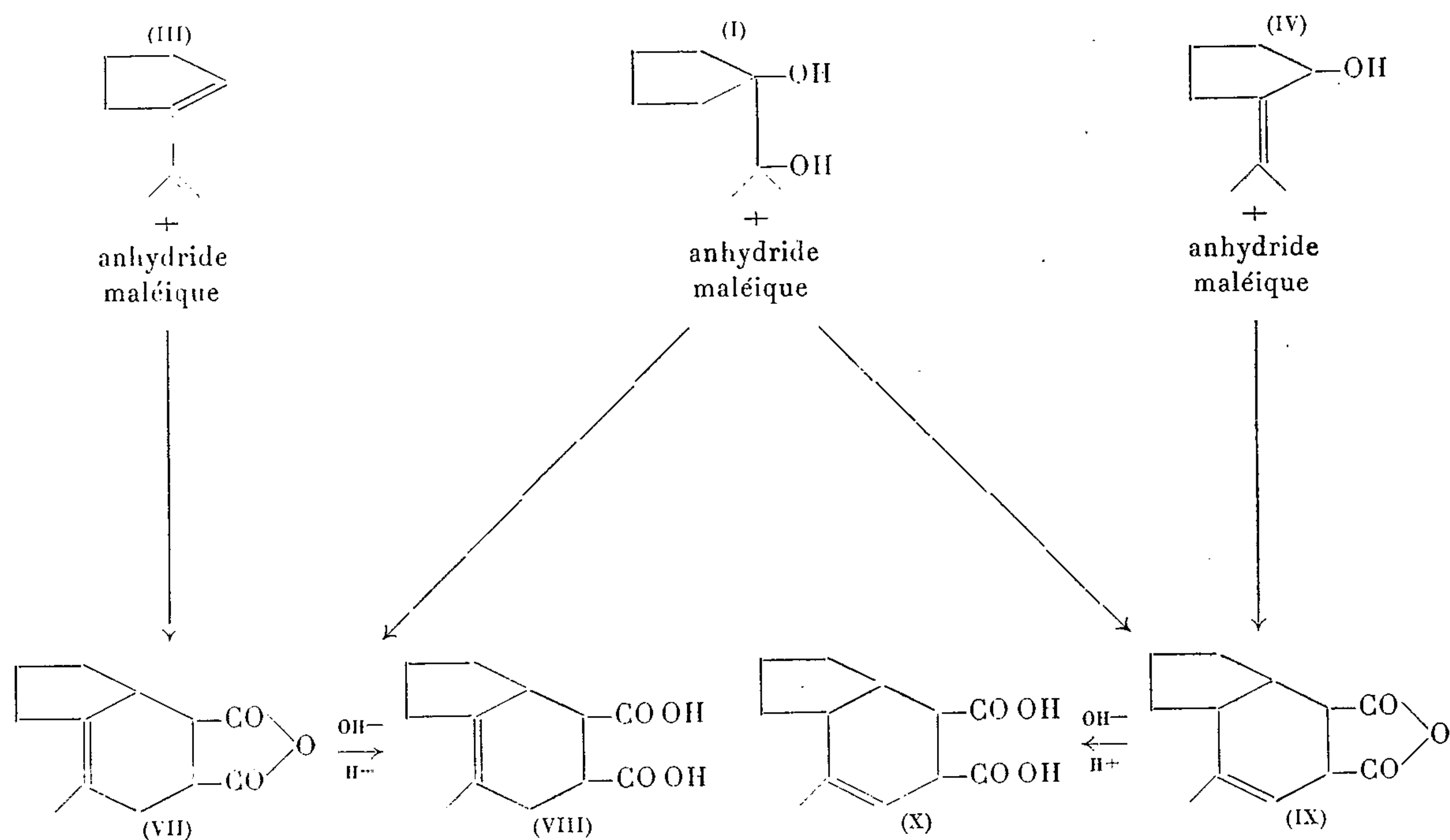
Analyse : calculé %, C 69,90; H 6,79; trouvé %, C 68,25; H 7,15.

L'hydrolyse très facile de cet anhydride conduit au *dicarboxy*-6.7 *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.3 *a*.6.7.7 *a indène* ($C_{12}H_{16}O_4$), F 216°.

Analyse : calculé %, C 64,29; H 7,14; trouvé %, C 64,40; H 7,30.

Seul l'isomère (IX) est capable de donner une réaction de condensation avec l'aniline. Nous préparons ainsi le *monoanilide* du *dicarboxy*-6.7 *méthyl*-4 *hexahydro*-2.3.3 *a*.6.7.7 *a indène* ($C_{18}H_{21}NO_3$), F 233°.

Analyse : calculé %, C 72,24; H 7,02; N 4,68; trouvé %, C 71,70; H 6,95; N 4,60.



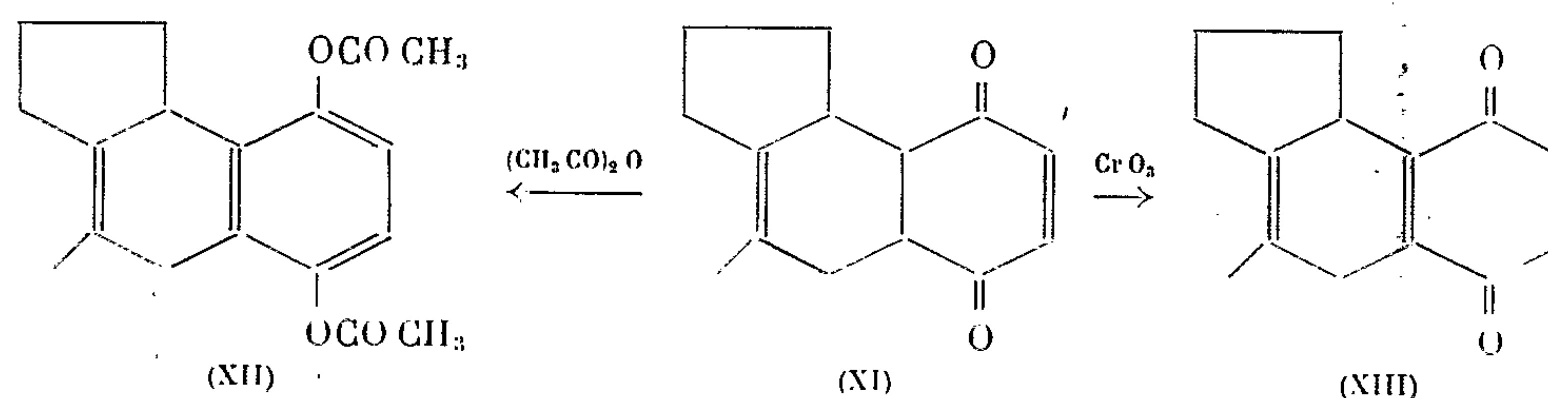
Les anhydrides (VII) et (IX) ont été traités par P_2O_5, par la méthode qui nous avait permis d'obtenir des hexahydroindacènes à partir des décahydroindacènes. On constate des réactions de déshydrogénation et de décarboxylation et les deux anhydrides conduisent à un même carbure, le *méthyl-4 indane*, identifié par ses constantes ([1]).

b. Avec l'acide fumarique. — Pour mieux déterminer la stéréochimie des diacides (VIII) et (X), nous avons effectué la synthèse diénique entre l'isopropényl-1 cyclopentène et l'acide fumarique. Avec un très faible rendement (< 10 %) nous obtenons le trans-*dicarboxy*-6.7 *méthyl-4 hexahydro*-2.3.5.6.7.7 *a indène* ($C_{12}H_{16}O_4$), F 236°.

Analyse : calculé %, C 64,29; H 7,14; trouvé %, C 63,55; H 7,20.

Le spectre infrarouge ne permet pas de déceler la présence d'une double liaison. Nous pouvons donc présumer, d'après les points de fusion, que dans les diacides (VIII) et (X), les groupements « carboxyle » sont en position *cis*.

c. Avec la p-benzoquinone :



On obtient la *méthyl*-6 *triméthylène*-7.8 *tétrahydro*-5.8.9.10 *naphtoquinone*-1.4 (XI), F 131° [litt. F 131° ([2])]. Si la réaction s'effectue en présence d'une trace d'acide ou de triéthylamine, on peut mettre en évidence le dérivé diphénolique isomère de (XI), instable, mais dont le diacétate a pu être préparé. En effet, par action de l'anhydride acétique sur (XI) on obtient le *méthyl*-6 *triméthylène*-7.8 *diacétoxy*-1.4 *dihydro*-5.8 *naphtalène* ($C_{18}H_{20}O_4$), F 118°,5.

Analyse : calculé %, C 72,00; H 6,66; trouvé %, C 71,9; H 6,75.

L'oxydation chromique de la naphtoquinone (XI) conduit à la *méthyl*-6 *triméthylène*-7.8 *dihydro*-5.8 *naphtoquinone*-1.4 (XIII), ($C_{14}H_{14}O_2$), F 115°.

Analyse : calculé %, C 78,50; H 6,54; trouvé %, C 78,2; H 5,8.

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) V. R. Skvarchenko, Wien-Lian-Ling et R. Ya Levina, *Zhur. Obshchei Khim.*, 30, 1960, p. 2141-2145 et *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 10403.

([2]) J. Malek et R. Lukes, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 2520-2523.

([3]) R. Cornubert et C. Borrel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 47, 1930, p. 962.

([4]) G. Le Guillanton, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1963, p. 614.

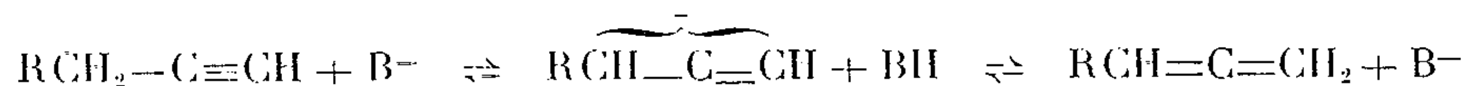
([5]) G. Le Guillanton, O. Riobé et M. Lamant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1993.

(*Laboratoire de Chimie organique II*, *Université catholique de l'Ouest*, B. P. n° 858, *Angers*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de diènes conjugués par isomérisation basique d'hydrocarbures acétyléniques et alléniques. Isomérisation basique de mélanges d'heptadiènes conjugués.* Note (*) de M. **William Smadja**, présentée par M. Marcel Delépine.

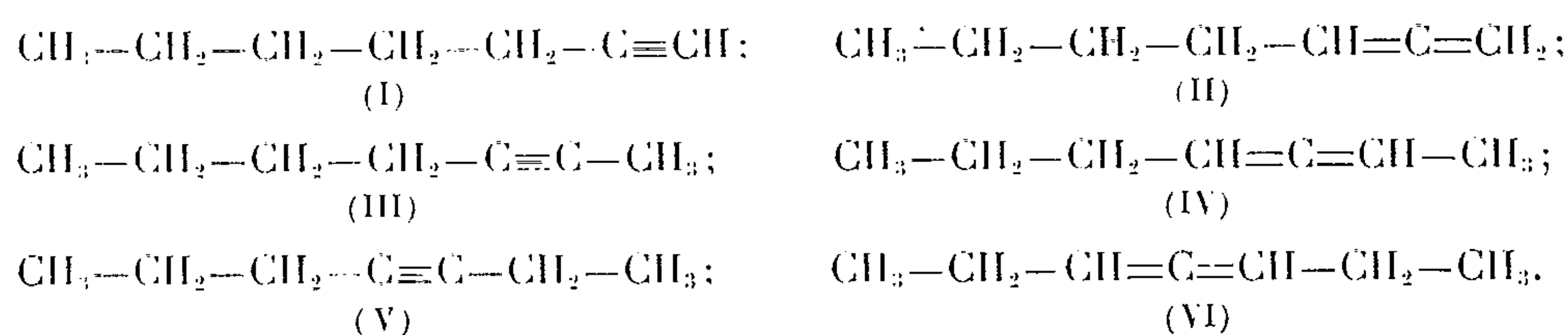
Mise en évidence d'une nouvelle isomérisation : alléniques-diènes conjugués, par l'ion tertio-butoxy, ainsi qu'une isomérisation heptadiène-1.3 — heptadiène-2.4.

A. *Isomérisation basique acétyléniques, alléniques → diènes conjugués.* — Pour expliquer la migration alcyne-1 → alcadiène-1.2 → alcyne-2, Jacobs et coll. ([1]), puis récemment Romanet et coll. [([2a]), ([2b])] ont admis le mécanisme que nous préférons écrire :



Cette migration consiste en l'arrachement par la base (B^-) d'un proton porté par un carbone en α de la triple liaison qui donne naissance à un carbanion dont l'évolution en présence de l'acide conjugué (BH) fournit l'hydrocarbure allénique isomère et régénère la base (B^-).

Ce mécanisme peut parfaitement expliquer l'isomérisation plus générale que nous avons étudiée préalablement ([3]) et qui intéresse les hydrocarbures acétyléniques et alléniques à chaînes droites en C_7 :



Rappelons que la base utilisée est l'ion tertiobutoxy (t-$C_4H_9O^-$) et que l'isomérisation est caractérisée par l'obtention d'un équilibre quasi indépendant de la température (82, 108, 143 et 196°C), mélange constitué par : traces de (I); 1 % de (II); 43 % de (III); 8 % de (IV); 43 % de (V); 5 % de (VI). Ainsi à 108°C avec t-C_4H_9OK, t-C_4H_9OH 1,2 N, l'heptadiène-2.3 (IV) donne naissance simultanément aux hydrocarbures (III) et (V), résultats qu'on peut schématiser par l'écriture du tableau I.

Si nous admettons, le mécanisme d'arrachement d'un proton par la base (t-$C_4H_9O^-$) et évolution du carbanion obtenu, on pourrait prévoir une attaque peut-être moins aisée, qui ne se ferait plus sur les carbones $n+2$ ou $n-1$ lorsqu'on part des acétyléniques-n par exemple, mais sur les carbones $n-1$ ou $n+3$ lorsque l'hydrocarbure de départ est l'allénique-n, $n+1$ (n, entier positif; $1 \leq n \leq 3$).

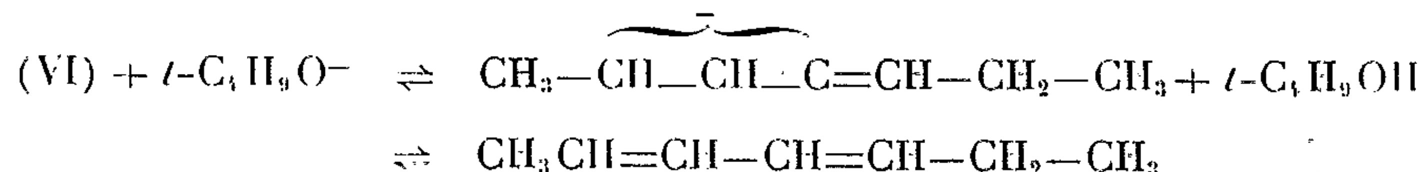
TABLEAU I.

$$2\,t\text{-}C_4H_9O^- + 2\,(IV) \rightleftarrows \left.\begin{array}{l} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{-}{C{=}C{-}}CH{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{-}{CH{=}C{=}C}{-}CH_3 \end{array}\right\} + 2\,t\text{-}C_4H_9OH$$

$$\rightleftarrows (III) + (V) + 2\,t\text{-}C_4H_9O^-.$$

Δ.	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).
2 h	-	-	6	87,5	6,5	-
4 h 30 mn	-	-	21,5	58	20,5	-
15 h	-	-	37,5	26,5	36	-
23 h	-	0,5	40	18,5	38	3
45 h	-	0,5	46	8	42	3,5
70 h	-	0,5	46	7,5	42	4

Cette attaque éventuelle conduirait à un carbanion nouveau qui évolue vers un carbure érythrénique :



$$(VI) + t\text{-}C_4H_9O^- \rightleftarrows CH_3{-}\overset{-}{CH{-}CH{-}C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + t\text{-}C_4H_9OH$$

$$\rightleftarrows CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Nous avons choisi l'hydrocarbure (VI) pour illustrer cette nouvelle isomérisation allénique-diène conjugué car l'heptadiène-3.4 présente l'avantage de ne donner naissance qu'à un seul carbanion, celui-ci conduisant à l'heptadiène-2.4.

Ainsi pour les mêmes raisons l'heptadiène-2.3 conduira aux heptadiènes conjugués-1.3 et -2.4 et le butylallène à l'heptadiène-1.3.

Aux deux isomères de position 1.3 et 2.4 correspondent six isomères géométriques qui fourniront en chromatographie en phase gazeuse six pics distincts et ceci dans le cas le plus favorable.

Avant de synthétiser ces six isomères *cis-trans* biéthyléniques, nous avons voulu nous assurer de l'existence de cette nouvelle isomérisation que prévoient ces simples considérations théoriques. Ainsi :

— (I) (heptyne-1) chauffé 3 h avec du tertiobutylate de sodium 0,47 N au-dessus de 200°C, donne naissance à un nouveau produit (Y), et ceci au détriment des constituants du mélange en équilibre défini précédemment ([3]). Le pourcentage de Y croît de 0 à 24 % lorsque la température le fait de 200 à 250°C.

— (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), chauffés 3 h dans les mêmes conditions de température (250°C) et de concentration de tertiobutylate de potassium (1,37 N) conduisent au même mélange d'hydrocarbures qui est différent de celui qui caractérise l'équilibre à la température de 196 ± 3°C ([3]).

Ce nouveau mélange est constitué par 4 % de α (pic double); 66,5 % de β; 29,5 % de γ (identique à Y).

— (III) chauffé à 140 ± 5°C avec du tertiobutylate de potassium 1,37 N fournit au bout de 480 h, 25 % de Y.

Notons par ailleurs que dans les mêmes conditions opératoires l'équilibre entre les acétyléniques et les alléniques est atteint dès 10 h de chauffage.

— Enfin, dans un précédent travail ([4]), nous avons montré l'existence d'une isomérisation allénique-diène conjugué dans un cas simple, ainsi à 250°C avec du tertiobutylate de potassium 1,2 N, l'éthyl-3 pentadiène-1.2 s'isomérise en éthyl-3 pentadiène-1.3.

Tous ces nouveaux mélanges présentent en spectrographie infrarouge les bandes caractéristiques du système biéthylénique conjugué.

Identification. — Pour identifier ces nouveaux produits à des heptadiènes conjugués, nous avons commencé par préparer certains de leurs mélanges par déshydratation d'alcools allyliques (n-C_4H_9CHOH—CH=CH_2; n-C_3H_7—CHOH—CH=CH—CH_3 *trans*; n-C_4H_9CH=CH—CH_2OH *trans*) et par pyrolyse de l'acétate : n-C_4H_9CH=CH—CH_2OCO—CH_3 *trans*. Les déshydratants utilisés sont : Al_2O_3 (à 360 et 280°C) et $HNaSO_4$ (à 165 ± 5°C)

Tous ces mélanges de diènes conjugués préparés donnent des chromatogrammes constitués principalement par quatre pics que nous avons appelés *d*, *e*, *f*, *g*.

Nous constatons tout d'abord que les produits inconnus α, β, γ ou Y ont respectivement les mêmes temps de rétention que *d-e*, *f* et *g*, donc que les produits obtenus par isomérisation basique d'acétyléniques et d'alléniques sont des heptadiènes conjugués isomères.

D'autre part, compte tenu des considérations faites par Prévost ([5]) sur la nature des diènes conjugués obtenus par déshydratation d'alcools allyliques en C_6, des résultats donnés par l'infrarouge et enfin de l'identification à des produits synthétiques effectués selon la méthode de Wittig, nous pouvons dire que α représente l'heptadiène-1.3 et β et γ des heptadiènes-2.4.

En conclusion, l'isomérisation basique d'heptynes et d'heptadiènes cumulés donnent, dans certaines conditions, un mélange d'heptadiènes conjugués constitués par 4 % de -1.3 et 96 % de -2.4.

La détermination de la structure stérique des heptadiènes-2.4 β et γ est en cours.

B. *Isomérisation basique des mélanges d'heptadiènes.* — La bibliographie indique que les bases sont susceptibles de transformer des composés possédant un système de doubles liaisons éloignées en un système de doubles liaisons conjuguées.

Nous nous sommes demandé si le tertiobutylate de potassium ne pouvait pas provoquer une isomérisation entre diènes conjugués-1.3 et -2.4 par exemple.

En effet, les mélanges d'heptadiènes conjugués préparés ci-dessus contenant des quantités variables d'heptadiènes-1.3, chauffés 70 h à 140 ± 5°C avec du tertiobutylate de potassium 1,27 N, donnent, quel que soit le

mélange de départ, le même mélange d'heptadiènes conjugués : 4 % de (*d*), 66 % de (*f*) et 30 % de (*g*), soit 4 % d'heptadiènes-1.3 et 96 % d'heptadiènes-2.4.

Notons que ce mélange est identique à celui qu'on obtient par isomérisation basique d'acétyléniques et d'alléniques dans des conditions énergiques.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) T. L. JACOBS, R. AKAWIE et R. G. COOPER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1273.

(2) R. ROMANET et B. WOSTKOWIAK : *a. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 805; R. ROMANET, J. BAINVEL et B. WOSTKOWIAK : *b. Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 978.

(3) W. SMADJA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2426.

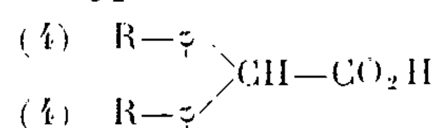
(4) W. SMADJA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3950.

(5) CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1589.

(Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des acides diarylacétiques.* Note (*) de MM. **Auguste Brault** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides diarylacétiques du type



sont préparés par action directe du carbure aromatique correspondant sur le dérivé di-(N-morpholiné) du glyoxylate de morpholinium, en présence d'acide sulfurique concentré additionné d'oléum. Les rendements varient de 55 à 88 %.

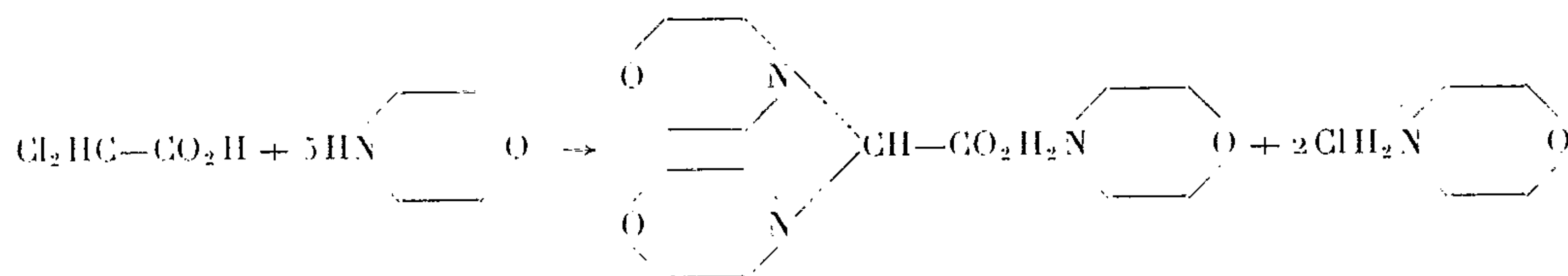
L'un des auteurs ([1]) a préconisé une méthode de préparation des aldéhydes à partir des composés gem-dihalogénés par l'intermédiaire de composés gem-di-(N-morpholinés) qui, par hydrolyse en milieu chlorhydrique, conduisent avec de bons rendements aux aldéhydes correspondants.

Cette méthode a été étendue au cas de l'acide glyoxylique. Partant de l'acide dichloroacétique, on obtient, par action de la morpholine, le di-(N-morpholino)-glyoxylate de morpholinium, et l'action de l'acide chlorhydrique libère l'acide glyoxylique.

Cependant, l'extraction et la purification de cet acide étant difficile, il était intéressant de pouvoir utiliser directement le composé di-(N-aminé) dans des réactions faisant intervenir l'acide glyoxylique. Ce principe avait déjà été utilisé par l'un d'entre nous dans le cas du benzaldéhyde ([2]) : la condensation sur le malonate d'éthyle était effectuée directement à partir de l'α, α-di-(N-morpholino)-toluène, et le rendement de la réaction avait pu atteindre 65 %.

Nous avons cherché à obtenir, suivant ce principe, des acides diarylacétiques par action de carbures aromatiques sur le produit de la réaction de la morpholine sur l'acide dichloroacétique.

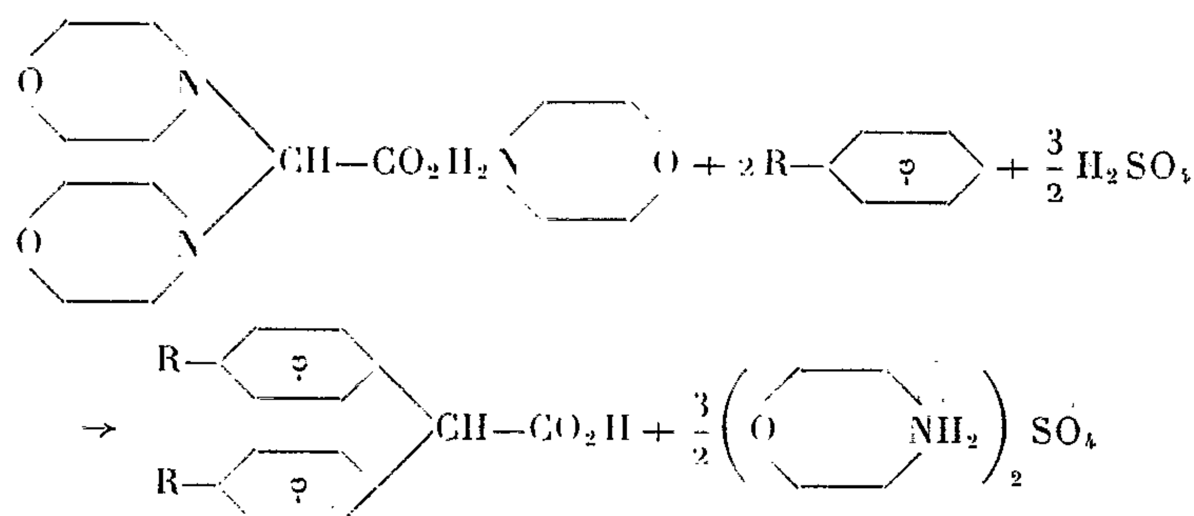
L'attaque de l'acide dichloroacétique par l'amine en excès conduit à un mélange hétérogène contenant du di-(N-morpholino)-glyoxylate de morpholinium, du chlorure de morpholinium, et l'excès de morpholine :



L'élimination de cet excès d'amine laisse un produit bien cristallisé, mélange des deux sels ci-dessus; c'est ce mélange qui sera utilisé directement en tant qu'acide glyoxylique « potentiel » pour la condensation.

Le schéma de la réalisation de la réaction est le suivant : on jette le mélange solide dans une certaine quantité d'acide acétique additionnée

d'environ 10 % d'eau; on obtient une solution pratiquement homogène à laquelle on ajoute le carbure aromatique (en excès). Puis on verse goutte à goutte sur cette solution un mélange d'acide sulfurique concentré et d'oléum (10 à 20 %) :



Pendant toute la durée de l'addition, l'acide chlorhydrique libéré du chlorure de morpholinium s'échappe; toutes les manipulations ci-dessus s'effectuent dans un bain de glace.

Ensuite, suivant la réactivité du carbure, on peut élever la température du bain. Dans certains cas, on obtient directement dans le ballon une cristallisation de l'acide diarylacétique cherché. Et, après avoir jeté le mélange réactionnel sur la glace, on procède aux extractions suivant les techniques habituelles.

Les résultats de nos essais sont exprimés dans le tableau suivant, la substitution du carbure aromatique se plaçant en position para :

R.....	H.	CH_3.	C_2H_5.	i-C_3H_7.	OCH_3.	Cl.	Br.	I.
F (°C)........	148	143-144	80	161	110	164-166	187-188	198
Rdt (%) (*)....	88	73	55	84	74	64	70	56

(*) Les rendements sont calculés par rapport à l'acide dichloroacétique.

Il est sans aucun doute possible de réaliser la condensation en utilisant une autre amine secondaire que la morpholine. D'autre part, sous réserve d'employer des carbures qui, d'une part, ne conduisent pas à des composés trop encombrés stériquement, et, d'autre part, ne possèdent pas des substituants trop attracteurs d'électrons (on ne peut par exemple condenser le nitrobenzène), il est permis d'espérer que la réaction pourra être étendue à des carbures polysubstitués. Enfin, il serait sans doute possible d'utiliser, au lieu de benzènes substitués, d'autres carbures à caractère aromatoïde.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457; 254, 1962, p. 493.

(2) M. KERFANTO, *Thèses*, série B, n° 12, Rennes, novembre 1962, p. 75.

(Laboratoires de Chimie organique A et D de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation ménagée de quelques amines primaires aromatiques.* Note de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude structurale de produits d'oxydation ménagée d'anilines polysubstituées par des atomes de chlore, de brome et par des groupes méthyle et phényle.

L'oxydation des amines primaires de la série benzénique a fait l'objet de nombreux travaux; les produits obtenus sont très divers et leur nature dépend des agents oxydants employés et des conditions de leur mise en œuvre.

Toutefois, la littérature ne comporte que peu d'informations sur l'oxydation ménagée d'amines polysubstituées et nous avons été amenés à entreprendre cette étude sur quelques anilines halogénées, alkylées et arylées.

Alors que la parachloraniline est très facilement oxydée en dichloro-4.4'-azobenzène, par le bioxyde de plomb et l'oxyde d'argent en milieu benzénique et par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin, la trichloro-2.4.6, la tribromo-2.4.6 et la pentachloraniline résistent à ces agents d'oxydation. Nous avons cependant réussi à former les composés azoïques correspondants par action de tétraacétate de plomb en milieu benzénique à température ordinaire.

La diméthyl-2.6 et la triméthyl-2.4.6 aniline sont très facilement oxydées, à température ordinaire par le bioxyde de plomb, l'oxyde d'argent et le ferricyanure, respectivement en tétraméthyl-2.6.2'.6' azobenzène et en hexaméthyl-2.4.6-2'.4'.6' azobenzène.

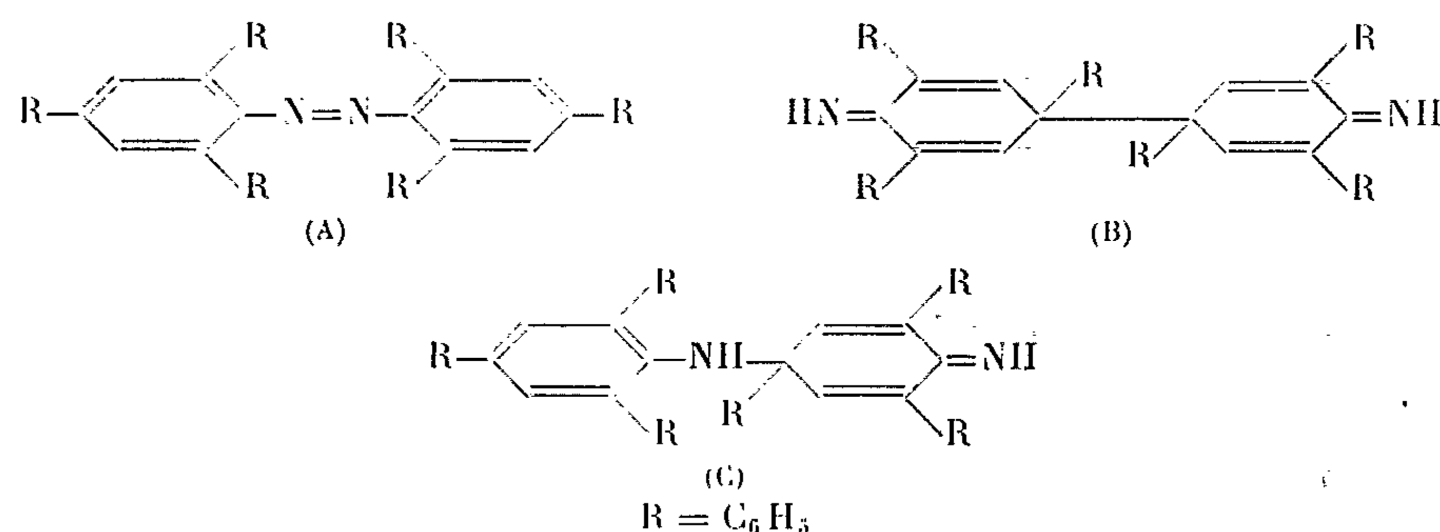
La triphényl-2.4.6 aniline résiste, par contre, à l'action des deux premiers agents dans les mêmes conditions et ce n'est que par chauffage prolongé en milieu benzénique à ébullition, en présence d'un gros excès de bioxyde de plomb et de sulfate de sodium anhydre, qu'elle se transforme en un corps de couleur rouge violet dont nous avons étudié la structure et que nous considérons comme étant aussi un composé azoïque, l'hexaphényl-2.4.6-2'.4'.6' azobenzène.

Mode opératoire : On dissout 5 g de triphényl-2.4.6 aniline dans 100 ml de benzène sec et l'on y ajoute 20 g de bioxyde de plomb et 10 g de sulfate de sodium anhydre. Le mélange est chauffé à reflux pendant 48 h sous forte agitation. On filtre, on évacue le solvant, puis on extrait le résidu au méthanol à ébullition pour éliminer la triphénylaniline non oxydée. La masse violette restante est recristallisée dans un mélange de benzène-éthanol. On obtient environ 1 g de beaux cristaux rouge violet fondant à 206°C (Rdt 20 %).

Analyse : trouvé %, C 90,23; H 5,51; N 4,33.

Poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène : 644.

On peut, en tenant compte de ces premiers résultats, hésiter entre trois structures A, B, C :



(A) $C_{48}H_{34}N_2$; calculé %, C 90,25; H 5,36; N 4,39; P. M. 638,7.
(B) $C_{48}H_{36}N_2$; calculé %, C 90,05; H 5,67; N 4,37; P. M. 640,7.
(C) $C_{48}H_{36}N_2$; calculé %, C 90,05; H 5,67; N 4,37; P. M. 640,7.

Les agents de réduction tels que le fer et le zinc en milieu acide, le sodium et l'alcool éthylique, l'hydrosulfite de sodium en milieu alcalin, laissent le composé inaltéré, mais l'amalgame d'aluminium dans l'éther aqueux le transforme en triphényl-2.4.6 aniline.

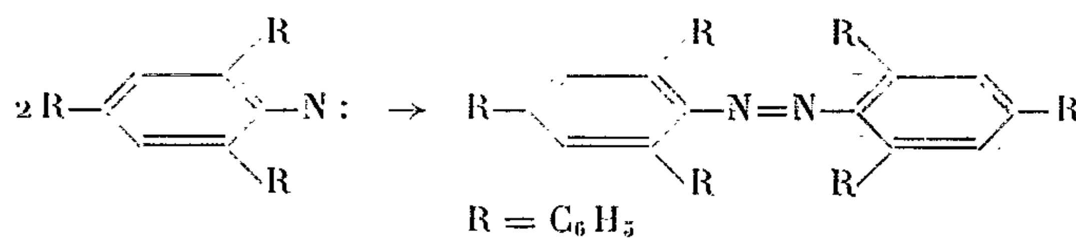
Les agents d'acétylation et de benzoylation le laissent inaltéré, ce qui est un premier argument en faveur de l'absence du groupe =NH dans la molécule. Son spectre de résonance magnétique nucléaire confirme l'absence de ce groupe.

Son spectre d'absorption dans l'infrarouge est assez complexe et il est difficile d'attribuer ses nombreuses bandes avec précision. Cependant, on remarque nettement l'absence, dans la région 3 300-3 400 cm^{-1}, des vibrations caractéristiques de la liaison =NH des imines non substituées et des amines secondaires.

Ces divers éléments permettent de conclure que la structure du composé étudié ne répond ni au schéma (B), ni au schéma (C).

Le spectre infrarouge présente une bande à 1420 cm^{-1} que Le Fèvre et ses collaborateurs ont attribuée à la liaison —N=N— dans l'azobenzène [1] et qui existe aussi comme nous l'avons constaté, dans le spectre de l'azomésitylène. De plus, on relève vers 920-930 cm^{-1} une faible bande qui existe dans le spectre infrarouge de l'azobenzène et que Tetlow attribue au squelette C—N=N—C [2].

Nous pensons donc pouvoir conclure que nous sommes en présence du composé (A), l'hexaphényl-2.4.6-2'.4'.6' azobenzène qui peut résulter de la dimérisation d'un radical formé par déshydrogénation de la triphényl-2.4.6 aniline :



Nous avons tenté, mais sans succès, de préparer l'hexaphénylazobenzène par plusieurs autres méthodes :

— réduction du triphényl-2.4.6 nitrobenzène par le zinc en milieu alcalin;

— action du bromobenzène sur l'haxabromo-2.4.6-2'.4'.6' azobenzène en présence de cuivre en poudre à 220°C;

— action du phényllithium sur l'hexabromoazobenzène;

— action de la potasse alcoolique à 300°C sur le triphénylnitrobenzène suivant Willgerodt (3);

— décomposition lente du chlorure de triphényl-2.4.6 diazobenzène au moyen de chlorure cuivreux suivant Erdmann (4);

— oxydation de la triphénylaniline par l'oxygène en présence du complexe chlorure cuivreux-pyridine, méthode qui permet dans le cas de l'aniline de passer à l'azobenzène (5).

Par ailleurs, il ne nous a pas été possible de trouver des conditions opératoires telles qu'on puisse isoler l'hexaphénylhydrazobenzène.

(1) Le Fèvre, O. Dwyer et Werner, *Chem. ind.*, 1953, p. 378; *Austral. J. Chem.*, 6, 1953, p. 341.

(2) Tetlow, *Research*, 3, 1950, p. 187.

(3) C. Willgerodt, *Ber.*, 14, 1881, p. 2636; 15, 1882, p. 1004.

(4) Erdmann, *Ann. Chem.*, 272, 1892, p. 144.

(5) Jones et W. A. Connor, *Ind. Engin. Chem.*, 55, 1963, p. 16.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

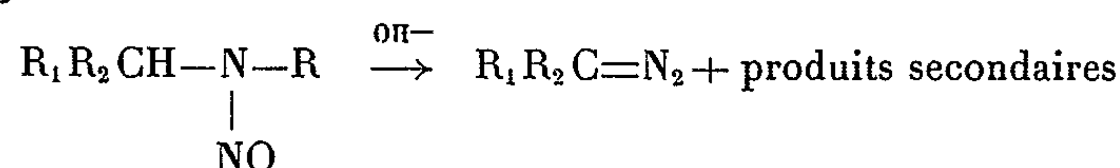
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse alcaline de quelques dérivés N-nitrosés, précurseurs de diazoalcanes.* Première partie. Note (*) de

MM. **Jacques Tempé, Henri Heslot** et **Georges Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les vitesses d'hydrolyse de certains précurseurs de diazoalcanes ont été mesurées. Des mécanismes de réaction sont proposés.

Afin d'étudier les propriétés mutagènes d'un certain nombre de substances alkylantes, nous avons été amenés à préparer des dérivés du type $R_1R_2CH{-}N(NO){-}R$ qui, par hydrolyse en milieu basique, libèrent un diazoalcane : $R_1R_2C{=}N_2$. Ces produits s'étant révélés très actifs, nous avons entrepris l'étude de leur hydrolyse pour tenter de rapprocher réactivité et propriétés mutagènes.

Dans cette première partie, nous nous bornerons à donner quelques considérations sur les mécanismes probables d'hydrolyse. Étant donnée la réaction globale



$$R_1R_2CH{-}N(NO){-}R \xrightarrow{OH^-} R_1R_2C{=}N_2 + \text{produits secondaires}$$

on peut, suivant la nature de R, distinguer plusieurs cas :

1° *Nitrosoalkylamides :*

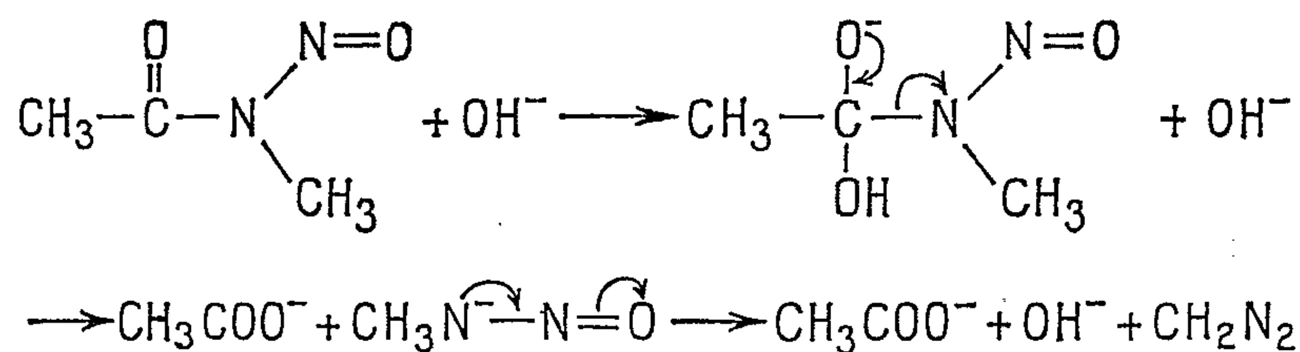
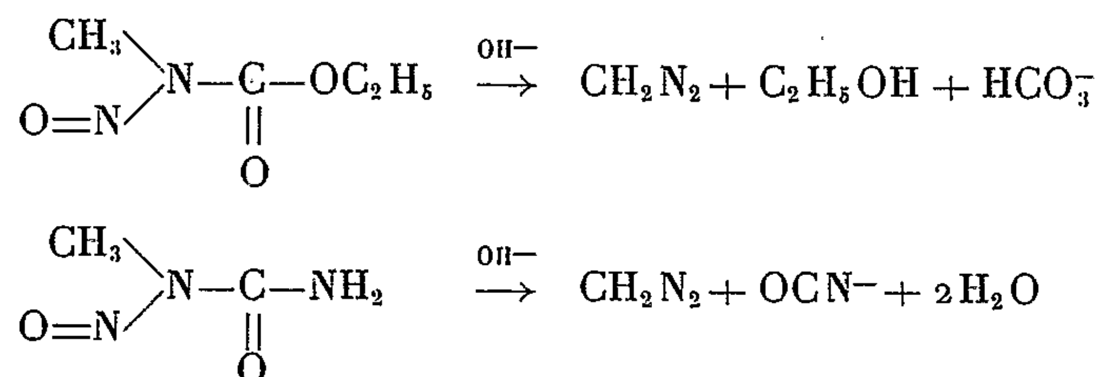


Fig. A.

2° *Nitrosoalkyl-urées, -uréthanes :* Réaction du même type que ci-dessus mais l'anion formé est instable et se réarrange :



$$(CH_3)(O{=}N)N{-}C(=O){-}OC_2H_5 \xrightarrow{OH^-} CH_2N_2 + C_2H_5OH + HCO_3^-$$

$$(CH_3)(O{=}N)N{-}C(=O){-}NH_2 \xrightarrow{OH^-} CH_2N_2 + OCN^- + 2H_2O$$

3° *β-alkylnitrosaminocétones :*

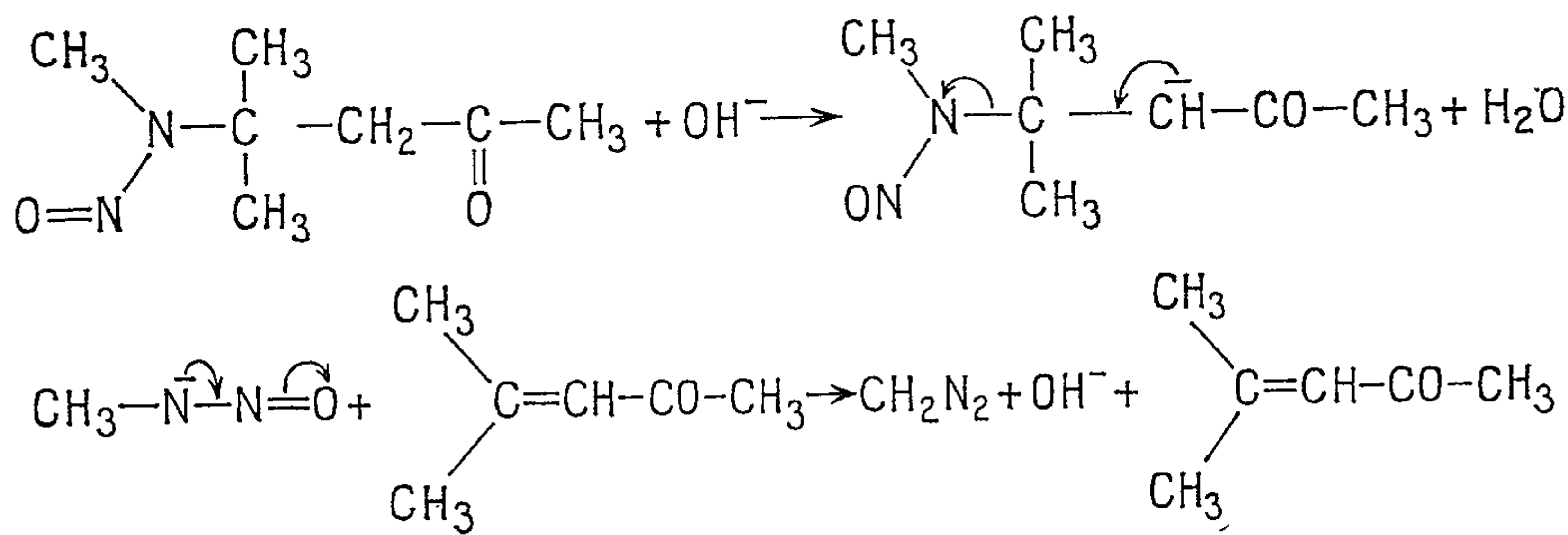


Fig. B.

Alors que dans les deux premiers cas les ions OH^- participent effectivement à la réaction et sont consommés, dans le troisième ils n'ont qu'un effet catalytique.

Nous avons mesuré les constantes de vitesse pseudo-monomoléculaire en maintenant le pH constant au moyen de tampons.

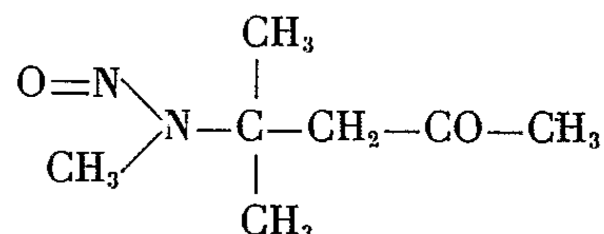
Tous les corps étudiés présentent, dans l'ultraviolet, une bande d'absorption correspondant au groupement $>N-N=O$ (tableau I); on peut suivre

TABLEAU I.

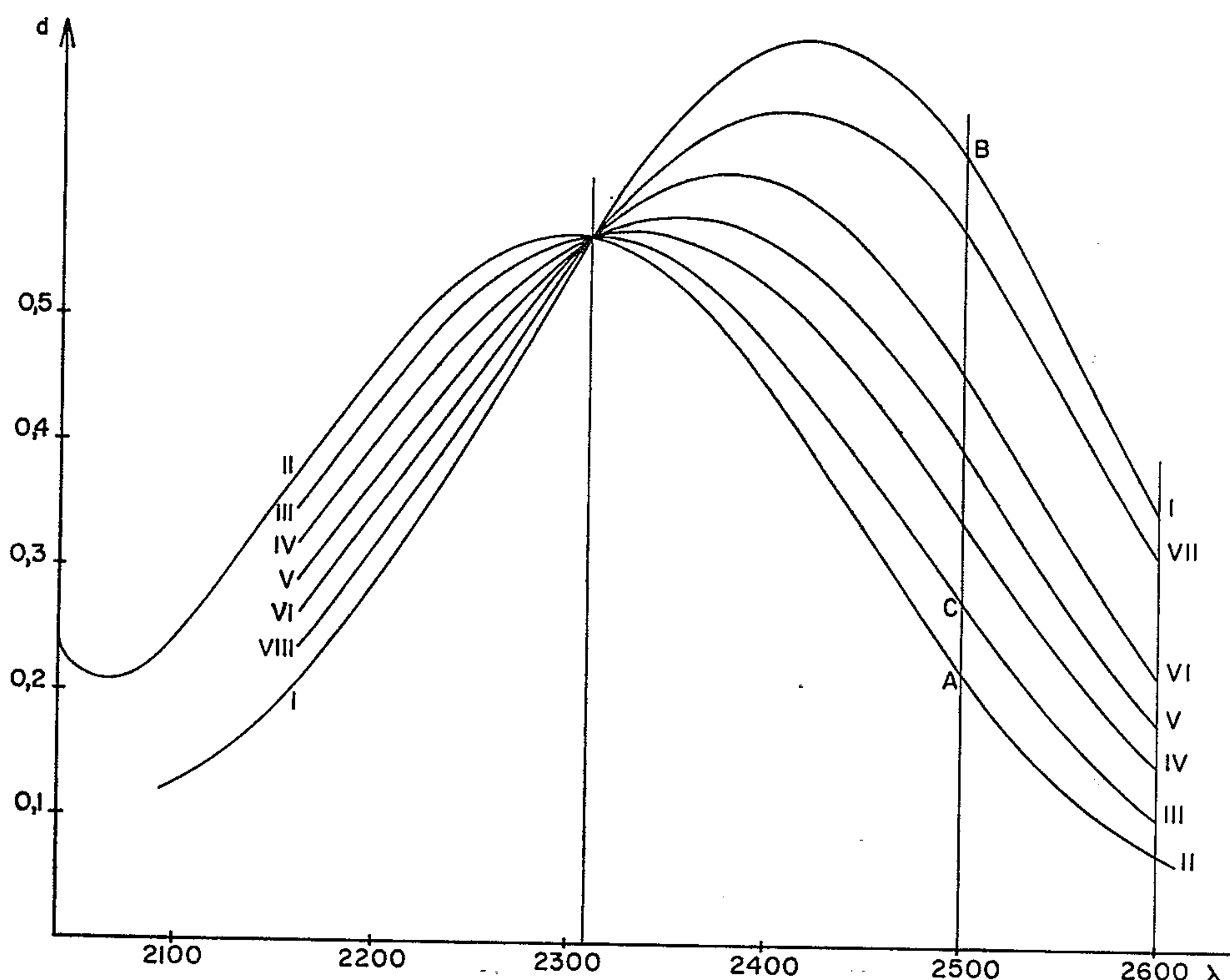
	λ_{max} (Å).	ε_{max} (H_2O).
Nitrosométhyluréthane	2 380	7 100
Nitrosoéthyluréthane	2 405	6 600
$(ON)(CH_3)>N-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3$	2 285	9 500
$C_2H_5-N(NO)-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3$	2 310	7 600
n-$C_3H_7-N(NO)-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3$	2 330	7 200
n-$C_4H_9-N(NO)-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3$	2 335	6 900

leur hydrolyse en mesurant la densité optique du mélange réactionnel en fonction du temps, à la longueur d'onde du maximum, dans tous les

cas où les produits d'hydrolyse sont transparents dans cette région. Pour les dérivés du type

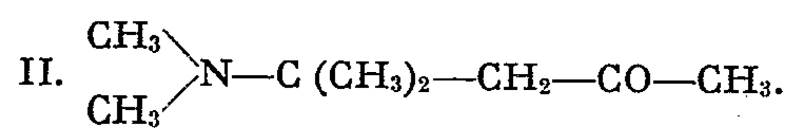


l'oxyde de mésityle formé absorbe fortement dans l'ultraviolet : λ_{max} 2 435 Å, $\varepsilon_{max} = 12\,100$ (H_2O). L'analyse reste possible car les courbes d'absorption des produits initial, et final, présentent un point isobestique. Si l'on enregistre les spectres à concentration molaire totale constante, on obtient une famille de courbes concourantes (*fig.* 1) et la composition du milieu est donnée par le rapport AC/AB qui est égal à la fraction du produit de départ non encore hydrolysée au moment de la mesure.



Les spectres ultraviolets ont été mesurés sur spectrophotomètre enregistreur Beckman DK 2.

I. Oxyde de mésityle.



III à VII. Spectre du mélange réactionnel.

TABLEAU II.

Hydrolyse des nitrosoalkyluréthanes.

(Constante de la réaction pseudomonomoléculaire : $k \cdot 10^4 \, s^{-1}$.)

	30°.			40°.	
pH	9,05.	9,6.	9,9.	9,05.	9,6.
Nitrosométhyluréthane	1,8	5,5	(12)	5,3	(18)
Nitrosoéthyluréthane	0,8	2,3	7,5	2,8	7,3

TABLEAU III.

Hydrolyse de R—N(NO)—C(CH_3)(CH_3)—CH_2—CO—CH_3.

R.	Température.	pH.	
Me	50°	10	$2,2 \cdot 10^{-4} \, s^{-1}$
Et	50	10	2,3 »
n-Pr	50	10	2,5 »
n-Bu	50	10	1,8 »

Les constantes de vitesses que nous avons mesurées (tableaux II et III) montrent que dans le cas des nitrosoalkyluréthanes, la vitesse de la réaction est sensible en substituant de l'azote, ce qui est tout à fait compatible avec le mécanisme envisagé qui ressemble à une réaction SN_2 et doit donc dépendre de l'encombrement stérique. Par contre, pour les β-alkyl-nitrosaminocétones, on vérifie que la vitesse ne dépend pas du substituant de l'azote, ce que le mécanisme proposé permettait de prévoir.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

MINÉRALOGIE. — *Quelques considérations sur les successions climatiques au Quaternaire, déduites de l'étude des argiles des sédiments des Pyrénées de la Bigorre et du Béarn.* Note (*) de Mlles **Henriette Alimen** et **Simonne Caillère**, présentée par M. Jean Orcel.

Les minéraux argileux du Pliocène et du Quaternaire des Pyrénées de la Bigorre et du Béarn ont été étudiés dans la partie fine des alluvions. La kaolinite est liée, non à la sédimentation, mais aux altérations pédologiques, génératrices des sols rouges, des divers interglaciaires, jusqu'au Mindel-Riss. La chlorite n'est pas absente des nappes quaternaires anciennes.

Les nappes alluviales du Quaternaire de la Bigorre ont été caractérisées sédimentologiquement dans un récent Mémoire ([1]) où l'étude des argiles n'a pas été abordée. Nous présentons ici quelques résultats de l'étude d'échantillons échelonnés du Pliocène au Quaternaire récent. La plupart des prélèvements ont été faits dans les nappes de la Bigorre (vallées du Gave de Pau, de l'Adour, de la Neste), quelques-uns dans les prolongements de ces nappes vers l'aval, d'autres enfin proviennent des affluents du Gave d'Oloron.

Les alluvions quaternaires de cette région ne paraissent pas *a priori* particulièrement favorables à l'étude des argiles, étant très chargées en blocs et galets et pauvres en fractions fines. Nous avons soumis à l'étude minéralogique uniquement la partie passant à travers un tamis de maille de 0,052 mm. Elle est toujours très faible, inférieure à 20 % de la masse totale, à l'exception des échantillons du Donau et de deux du Würm, prélevés par sondage dans les dépôts d'un lac de barrage morainique ([2]).

Les argiles du Quaternaire de France n'ont donné lieu qu'à de rares publications [([3]), ([4])]. Nous manquons donc de points de comparaison, dans un problème au demeurant très complexe. Certaines données relatives aux échantillons pyrénéens étudiés circonscrivent heureusement le problème. La pétrographie des bassins versants, où se sont alimentés les apports détritiques, est la même pour plusieurs d'entre eux et comparable pour l'ensemble des échantillons (zone axiale pyrénéenne et zone nord-pyrénéenne de la Bigorre et du Béarn).

Les conditions de sédimentation sont très voisines en ce qui concerne le Würm, le Riss et le Mindel, où il s'agit de dépôts glaciaires ou fluvio-glaciaires, proches ou éloignés des fronts morainiques. Les sédiments du Quaternaire ancien ont à notre sens la même signification (nappes fluvio-glaciaires), pour les raisons que nous avons exposées ([5]).

Cependant des phénomènes plus ou moins accusés d'altération ont modifié les nappes alluviales, surtout dans leur partie supérieure, ceci en relation avec la pédogenèse des époques interglaciaires et post-glaciaire. Ces altérations ont été bien souvent génératrices d'argile, comme le montrent clairement les galets de granite ou de schiste complètement transformés.

Pour essayer de lever les difficultés que ces modifications introduisent, nous avons, dans un même sédiment, recueilli gangue et argile de décomposition d'un galet (Pliocène de Piétat). Ailleurs, nous avons prélevé la gangue du paléosol et celle de l'alluvion située au-dessous (Donau de Garlin et Mindel de Lamarque). Ainsi peut-être nous sera-t-il possible de déterminer la part liée à la pédogenèse et celle des éléments plus directement en rapport avec la sédimentation. Nous pourrions alors tenter de déduire, à partir des conditions de genèse des minéraux argileux, des indications sur les successions climatiques au Quaternaire.

Chacune des fractions fines étudiées a été soumise à une série d'essais : analyse thermique différentielle, étude thermopondérale, examen à l'aide des rayons X, analyse chimique, afin de reconstituer sa composition minéralogique quantitative.

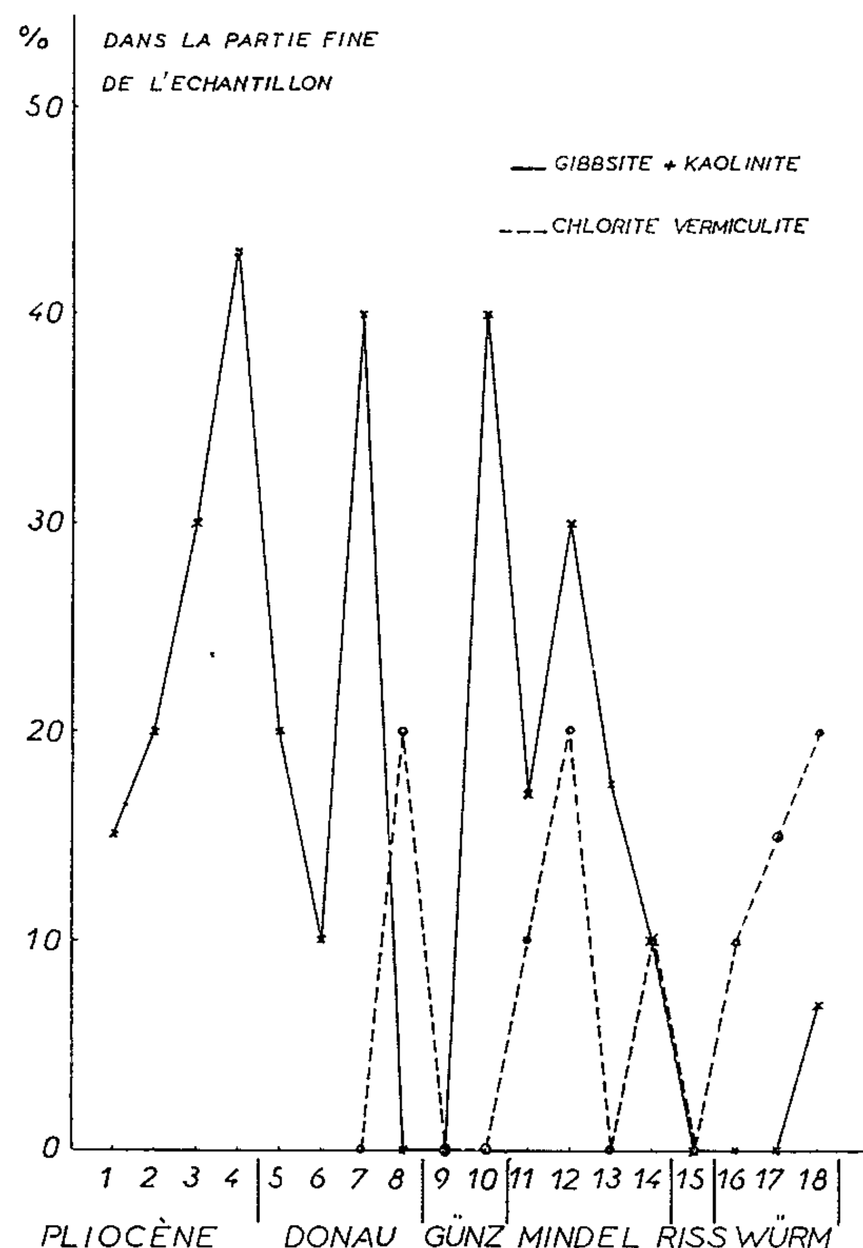
Nous grouperons dans un tableau général l'ensemble des résultats obtenus.

	Illite.	Chlorite.	Kaolinite.	Quartz.	Goethite.	Hydrargillite.	Hématite.	Calcite.
Pliocène :								
1. Les Terrats	50	–	15	25	5	–	–	–
2. Piétat ocre	35	–	20	30	15	–	–	–
3. Piétat blanc	10	–	30	55	–	–	–	–
4. Tilhouse	20	–	25	15	25	18	–	–
Donau :								
5. Cieutat	50	–	20	20	6	–	–	–
6. Garlin	10	–	10	71	5	–	–	–
7. Garlin	15	–	40	23	20	–	–	–
8. Moncayolle	40	20	–	20	9	–	–	6
Günz :								
9. Calavanté	50	–	–	35	12	–	–	–
10. Hagetmau	20	–	40	20	–	–	15	–
Mindel :								
11. Lamarque	50	10	–	10	–	17	10	–
12. Lamarque	25	20	–	10	–	30	20	–
13. Ilis	50	–	15	10	22	2,5	–	–
14. Aramits	30	10	8	50	6	2	–	–
Riss :								
15. Arcizac-ez-Angles	60	–	–	25	14	–	–	–
Würm :								
16. Poueyferré	40	10	–	15	–	–	–	25
17. Poueyferré	40	15	–	20	–	–	5	20
18. Payolle	40	20	–	20	10	7	–	–

Ce tableau met en évidence l'importance de l'illite et du quartz, qui représentent respectivement en moyenne 40 et 25 % des échantillons. Quant aux autres minéraux, la goethite a été trouvée dans 12 prélèvements,

la kaolinite dans 10, la chlorite ou la vermiculite dans 7, l'hématite dans 4 et la gibbsite dans 5.

La signification de ces minéraux est, de ce fait, assez différente. Mica et quartz représentent l'apport détritique qui joue un rôle essentiel. La kaolinite et l'hydroxyde d'alumine sont vraisemblablement de néogenèse, tandis que la chlorite et la vermiculite sont probablement d'origine diagénétique [(5), (6)].



Pour se faire une idée des variations climatiques on peut considérer trois minéraux qui paraissent assez caractéristiques et porter les teneurs en kaolinite et gibbsite en fonction des temps géologiques, on obtient la courbe I; en opérant de même pour la chlorite, on a la courbe II. Ces deux courbes sont nettement distinctes.

L'interprétation climatique de ces courbes ne peut se faire sans précaution.

1. La comparaison des deux échantillons pliocènes de Piétat montre que la gangue ocre contient 20 % de kaolinite alors que l'arène du galet en contient 30 %. Sans préjuger de l'origine de la kaolinite dans la gangue, d'ailleurs elle-même certainement chargée d'arènes, on peut affirmer que, dans le sédiment, la majeure partie de la kaolinite provient d'une altération postérieure au dépôt. A l'appui de cette conclusion vient la haute teneur en kaolinite de l'échantillon d'Hagetmau, provenant de la décomposition d'un galet.

Les paléosols rouges sont riches en kaolinite ou hydrargillite : 40 % à Garlin (Donau), 40 % à Hagetmau (Günz), 30 % à Lamarque (Mindel). La couche sous-jacente au paléosol l'est beaucoup moins : 10 % à Garlin, 17 % à Lamarque. Les parties profondes des nappes peuvent en être dépourvues (Günz de Calavanté).

On peut donc supposer que la totalité de la kaolinite présente dans les nappes étudiées provient de l'altération liée aux phénomènes pédologiques interglaciaires.

2. L'ensemble kaolinite-gibbsite ne se rencontre que dans le Quaternaire ancien et le Mindel. Il n'existe pas dans le Riss et le Würm, il disparaît donc en même temps que les processus générateurs de sols rouges (sa présence à Payolle, dans une moraine de fond de cirque glaciaire, semble liée à un mélange avec des sédiments antérieurs).

Les interglaciaires Donau-Günz, Günz-Mindel, Mindel-Riss ont été assez chauds pour permettre la genèse de la kaolinite, il n'en est pas de même du Riss-Würm et du Post-Würm.

3. L'absence du groupe kaolinite-hydrargillite dans le Donau de Moncayolle et dans le Günz de Calavanté, montre que ces sédiments ne sont pas déposés sous un climat chaud. D'ailleurs, la chlorite, indicatrice d'un climat froid ou tempéré, est présente dans le Donau de Moncayolle et le Mindel de Lamarque.

Il semble donc possible de conclure que les nappes du Quaternaire ancien et du Mindel comme celles du Riss et du Würm se sont déposées sous un climat tempéré ou froid.

4. Les sédiments pliocènes n'ont pas fourni de chlorite, mais seulement des argiles latéritiques, en forte proportion dans le paléosol (Tilhouse), en quantité notable dans les parties profondes, qui pourraient donc être liées à des écoulements intermittents, en climat chaud (7).

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) H. Alimen, *Le Quaternaire des Pyrénées de la Bigorre*, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1964 (sous presse).

(2) H. Alimen, F. Florschütz et J. Menéndez Amor, *Congr. int. Études pyrénéennes*, Pau, 1962 (sous presse).

(3) R. Lafond, A. Rivière et S. Vernet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3310.

(4) A. Martin, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse), résumé dans *C. R. som.*, 1964, p. 160.

(5) S. Caillère et S. Henin, *Colloque C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961, p. 31-43.

(6) S. Caillère et S. Hénin, *C. R. Congr. Pédologie expérimentale*, Loughborough, avril 1964 (sous presse).

(7) F. Taillefer, *Le piémont des Pyrénées françaises*, Privat, Toulouse, 1951.

(Laboratoire de Géologie du Quadernaire Bellevüe,
Laboratoire de Minéralogie du Museum.)

MINÉRALOGIE. — *Sur un nouveau gisement de rhönite (Monistrol-d'Allier, Haute-Loire).* Note (*) de MM. **Jean Babkine**, **Fernand Conquéré**, **Jean-Claude Vilminot** et **Phan Kieu Duong**, présentée par M. Jean Orcel.

Description et analyse d'une rhönite associée au pléonaste et à la titanomagnétite à l'intérieur des enclaves de pyroxénolite d'un basalte de la région de Monistrol d'Allier (Haute-Loire).

La rhönite, silicate de la série de l'ænigmatite, apparaît parfois dans les laves alcalines basiques sous la forme de petits cristaux dispersés dans la mésostase ou provenant de la transformation, résorption ou fusion, des cristaux d'amphibole existant dans certaines de ces roches ([1]). L'un d'entre nous avait, il y a quelques années, décrit la naissance de petits cristaux ayant toutes les caractéristiques optiques de la rhönite aux dépens de la hornblende présente dans les basaltes de la région de Monistrol-d'Allier ([2]). Des recherches ultérieures sur les roches de cette région nous ont permis de déterminer la rhönite au sein d'une association minérale originale.

Les basaltes de Monistrol forment des coulées successives, certaines contenant de nombreux nodules de péridotite, l'une d'entre elles enfermant en outre des enclaves de pyroxénolite à spinelle ([3]). Les pyroxénolites sont composées de gros grains xénomorphes, 5 à 10 mm, d'augite titanifère (71 % du volume de la roche) et d'olivine (16 %; Fo 55), ces deux minéraux incluant des cristaux automorphes de spinelle (13 %) complètement opaques. La roche est, en outre, parsemée de petites cavités emplies d'un verre qui provient de la fusion locale de l'augite et dans lequel ont pris naissance, par recristallisation, des petits cristaux de labrador, de pyroxène, de titanomagnétite et de rhönite. Ce dernier minéral est particulièrement abondant au voisinage des cristaux d'olivine et de spinelle corrodés au contact des cavités de fusion.

Il s'agit de petits prismes automorphes, très allongés, n'excédant pas 0,02 mm, fortement pléochroïques, à très haut indice d'absorption (brun vert à brun rouge souvent opaque) dont l'angle d'extinction est voisin de 40° par rapport à l'allongement et qui présentent parfois des macles polysynthétiques. La taille comme l'indice d'absorption ne permettent pas de procéder à une étude plus poussée en lumière transmise. Nous avons pu faire quelques observations complémentaires grâce à l'examen de sections polies de pyroxénolite en lumière réfléchie : le spinelle, lorsqu'il se trouve en bordure ou à l'intérieur des cavités de fusion, s'entoure de véritables couronnes formées par l'accolement de cristaux xénomorphes de rhönite passant progressivement aux baguettes automorphes observées dans le verre. Dans de nombreux cas, des couronnes

semblables de titanomagnétite, accompagnées ou non de rhönite, entourent le spinelle.

Afin de vérifier les conclusions tirées de l'examen optique, nous avons soumis à l'analyse quantitative par la microsonde de Castaing, deux cristaux de spinelle, l'un couronné de rhönite, l'autre de titanomagnétite. Il nous a en effet paru utile, devant une association minéralogique aussi particulière, de préciser la nature exacte du spinelle inclus dans le pyroxène et l'olivine et la composition chimique du minéral que nous avons rapporté à la titanomagnétite. Nous rappellerons, par ailleurs, qu'il n'existe que deux analyses de rhönite dans la littérature mondiale [(1), (4)] et que les tentatives faites en vue d'établir une corrélation entre les propriétés optiques et la composition chimique des minéraux de la série ænigmatite-rhönite n'ont abouti à aucun résultat probant.

Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau suivant; nous y avons joint les deux analyses de rhönite publiées précédemment :

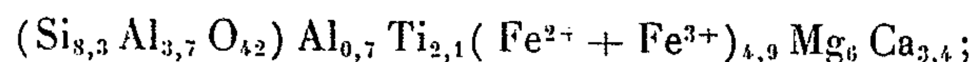
	1.	2.	3.	4.	5.
SiO_2	–	–	29,8	24,42	30,60
TiO_2	0,8	17,6	10,2	9,46	8,04
Al_2O_3	51,4	3,7	13,6	17,25	17,65
Fe_2O_3	15,9 (*)	31,0 (*)	21,20 (*)	11,69	6,80
FeO	11,6	41,5		11,39	15,20
MnO	0,2	0,6	0,1	tr.	–
MgO	18,30	2,9	14,4	12,62	9,08
CaO	–	–	11,4	12,43	12,20
Na_2O	n. d.	n. d.	n. d.	0,67	0,76
K_2O	n. d.	n. d.	n. d.	0,63	0,61
H_2O	n. d.	n. d.	n. d.	–	0,20
TOTAL	98,2	97,3	100,7	100,56	101,44

Monistrol d'Allier (nouvelles analyses B. R. G. M.) : 1, Pléonaste; 2, Titanomagnétite; 3, Rhönite. — 4, Rhönite de Rhön (1). — 5, Rhönite du Puy Barneire en Saint-Sandoux (4).

(*) La microsonde ne peut faire la distinction entre Fe^{2+} et Fe^{3+}; nous avons réparti ces ions, dans les spinelles (pléonaste et titanomagnétite), de façon à satisfaire la formule de ces minéraux.

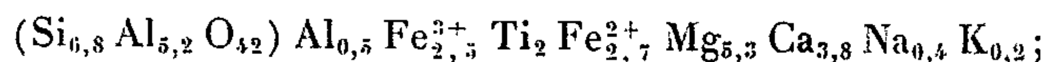
Le spinelle de l'analyse 1 est un *pléonaste* : habituellement vert pomme et transparent en lumière transmise, son indice d'absorption est ici anormalement élevé. D'autre part, en adoptant pour le calcul de la formule de la rhönite le modèle proposé par Fleischer (5) pour les minéraux de la série de l'ænigmatite : $(Z_{12}O_{42})\ Y_{13}X_4$ avec Z = Si, Al; Y = Fe^{2+}, Mg, Mn, Fe^{3+}, Ti, Al; X = Ca, Na, K; nous avons obtenu :

— analyse 3 (6) :



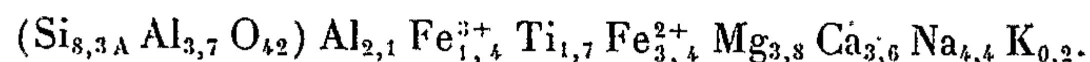
$$(Si_{8,3}\,Al_{3,7}\,O_{42})\,Al_{0,7}\,Ti_{2,1}(Fe^{2+}+Fe^{3+})_{4,9}\,Mg_6\,Ca_{3,4};$$

— analyse 4 :



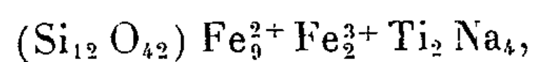
$$(Si_{6,8}\,Al_{5,2}\,O_{42})\,Al_{0,5}\,Fe^{3+}_{2,5}\,Ti_2\,Fe^{2+}_{2,7}\,Mg_{5,3}\,Ca_{3,8}\,Na_{0,4}\,K_{0,2};$$

— analyse 5 :



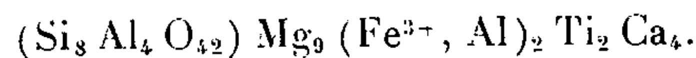
$$(Si_{8,3A}\,Al_{3,7}\,O_{42})\,Al_{2,1}\,Fe^{3+}_{1,4}\,Ti_{1,7}\,Fe^{2+}_{3,4}\,Mg_{3,8}\,Ca_{3,6}\,Na_{4,4}\,K_{0,2}.$$

La comparaison de ces analyses met en évidence la similitude de composition chimique du minéral étudié (analyse 3) et de la rhönite. Les quelques différences observées peuvent être imputées au fait que la rhönite appartient avec l'ænigmatite à une série isomorphe dans laquelle aux substitutions Al-Si et Ca-Na de type plagioclases s'ajoutent des remplacements Fe-Mg. Ainsi, si l'on admet (5) pour l'ænigmatite la formule théorique



$$(Si_{12}\,O_{42})\,Fe^{2+}_{5}\,Fe^{3+}_{2}\,Ti_{2}\,Na_{4},$$

on peut admettre que la rhönite tend, dans la série, vers un pôle calcomagnésien :



$$(Si_{8}\,Al_{4}\,O_{42})\,Mg_{9}\,(Fe^{3+},\,Al)_{2}\,Ti_{2}\,Ca_{4}.$$

Les gisements habituels de ces deux minéraux traduisent bien, à un niveau plus général, leur différence de composition chimique : en effet, contrairement à la rhönite, l'ænigmatite est caractéristique des roches alcalines pauvres en chaux et en magnésie.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. Soellner, *N. J. B. Miner. Geol. Beil.*, 24, 1917, p. 475.
(2) J. Babkine, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1960.
(3) J. C. Vilminot, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1962.
(4) A. Lacroix, *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 32, 1909, p. 325.
(5) M. Fleischer, *Amer. J. Sc.*, 32, 1936, p. 343.
(6) Le sodium et le potassium n'ont pas été dosés.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur les roches éruptives basiques du Bétique oriental de la Sierra de las Estancias (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **François Fernex**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On sait que des filons, amas et bandes de roches éruptives basiques (anté-miocènes) sont associés aux terrains bétiques. Mettons évidemment à part les intrusions mio-pliocènes (rhyolites-andésites).

Ces dernières années, les études des géologues ont porté surtout sur l'analyse stratigraphique et tectonique des chaînes bétiques. Par contre, nous ne possédons qu'assez peu de données précises concernant les roches éruptives, malgré certaines publications importantes, comme celle de P. Fallot (1) ou celles, plus récentes, de J.-M. Fontboté et J. Quintero (2) et de R. Busnardo et M. Chenevoy (3). En attendant de pouvoir comparer et cataloguer ces roches éruptives d'après leurs caractères pétrographiques et chimiques respectifs, on les différencie surtout d'après les terrains ou complexes auxquels elles sont associées; par exemple, roches associées au Trias subbétique; au Jurassique du « Subbétique marneux »; au Paléozoïque et Permo-Trias du Bétique de Malaga (*s. l.*); au complexe névado-filabride; ou aux unités des Sierras de Enmedio et Almagro.

A l'intérieur de chacun des groupes ainsi définis, une hétérogénéité pétrographique plus ou moins nette complique les essais de classifications. Des termes d'une catégorie peuvent évoquer certains termes d'une autre. Cette hétérogénéité est-elle essentiellement en relation avec des âges variables des intrusions ? avec la nature de la roche encaissante ? En tous cas, elle peut s'adresser à un seul affleurement.

Comme, dans les zones « internes » des Cordillères bétiques, les niveaux post-triasiques manquent dans la plupart des nappes (ou tout au moins ne sont pas reconnus en dehors du Bétique de Malaga), il est, d'une manière générale, difficile de préciser l'âge des intrusions basiques; d'autant plus que les jeux successifs de la tectonique ont pu finir par masquer les rapports originels. On admet généralement que les roches basiques des Névado-Filabrides sont, au moins en partie, triasiques ou post-triasiques, puisqu'elles recoupent, et parfois surmontent, du Trias. On peut tenir un raisonnement analogue dans le cas des unités des Sierras de Enmedio et Almagro. Si, dans les Névado-Filabrides (Mischungszone) de la Sierra Almenara, le complexe de type ophiolitique, plus ou moins métamorphisé (vraisemblablement post-triasique, comportant des amphibolites ou prasinites), paraît se rattacher au groupe des spilites (il existe aussi quelques gabbros francs et des filons ultrabasiques à pyroxènes, amphiboles et olivine), les intrusions de la Sierra de Enmedio seraient, en général, plutôt des microdiorites ou diorites, plus rarement des gabbros.

Les diabases de la Sierra de las Estancias ont un air de famille, marqué surtout par les conditions d'affleurement, et l'aspect de l'altération qui rend la roche friable et gris blanc à blanchâtre. Elles apparaissent généralement sous forme de filons, soit subverticaux de direction à peu près Nord-Sud, ou de filons-couches; la puissance oscille entre 1 et 2 m. Parfois, elles forment plutôt de petits amas légèrement allongés, dont certains recouvrent le Trias.

Leur texture est, par contre, assez variable, felsitique, intersertale, intersertale divergente ou, exceptionnellement, hyalopilitique, fine ou grossière.

Leur composition minéralogique n'est pas uniforme. Les feldspaths souvent altérés (saussuritisation) peuvent être de l'albite-oligoclase et forment alors souvent l'essentiel de la roche qui se rapproche du groupe des spilites; ou bien, ils sont nettement plus basiques, en microlithes souvent zonés, passant de l'oligoclase au labrador; ils sont alors généralement accompagnés de pyroxènes (augite surtout), de plus ou moins de biotite, d'olivine, accessoirement d'amphibole (généralement altérée), de chlorite, de quelques minéraux opaques (hématite), de rares granules titanés, d'apatite et, accidentellement, de quartz. La relative fréquence de grains calcitisés doit provenir d'une teneur originelle en chaux non négligeable.

Répartition des roches basiques de la Sierra de las Estancias-Peña Rubia. — L'ossature de la Sierra de las Estancias-Peña Rubia est constituée de terrains alpujarrides, s'étendant largement au Sud, et du Bétique de Malaga (*s. l.*) chevauchant (en y comprenant l'unité de la Peña Rubia qui est un complexe structural malagais inférieur dont certains termes évoqueraient déjà plutôt le domaine alpujarride).

Un contact anormal important, continu, limite les deux domaines — alpujarride et malagais (*s. l.*) —, en suivant d'assez près une ligne environ Est-Ouest, de Lorca (à l'Est) à Velez Rubio, puis Chirivel (à l'Ouest). Quelques klippes malagaises plus méridionales flottent sur le domaine alpujarride, mais je n'y ai pas retrouvé de diabases.

J'ai été frappé par le fait que la majorité des intrusions basiques sont cantonnées au voisinage assez immédiat de ce contact principal, et surtout à l'Ouest d'un méridien passant par le sommet de la Peña Rubia (6 km à l'Ouest de Lorca). Le plus fréquemment, elles traversent le Paléozoïque et le Permo-Trias de l'unité de la Peña Rubia.

Des observations effectuées 3 ou 4 km au Sud-Est de Velez Rubio, aux abords du contact principal entre le domaine alpujarride (unité de Selvalejo-Charche) et le Bétique de Malaga (*s. l.*), représenté ici essentiellement par du Paléozoïque, permettent de cerner un peu l'âge de certaines intrusions.

Voyons la répartition des terrains bétiques entre les km 103 et 105 de la route de Velez Rubio à Puerto-Lumbreras. Les couches, inclinées

vers le Nord ou Nord-Nord-Ouest, se présentent dans la succession suivante, de haut en bas, ou du Nord au Sud :

a. Série des grauwackes, typique du Paléozoïque de Malaga.

b. Schistes argilo-séricíteux (« phyllades »), plus ou moins gréseux; appartenant encore très probablement au Paléozoïque de Malaga, légèrement affecté ici par le métamorphisme (environ 10 à 30 m).

c. Exceptionnellement, schistes argilo-gréseux et calcareux (0 à 3 m); il s'agit vraisemblablement toujours de Paléozoïque, mais ils pourraient éventuellement représenter la couverture normale des termes *d* et *e* ci-après, appartenant au Trias moyen-supérieur.

d. En quelques points, blocs de dolomie bleu noir, attribuables au Trias supérieur alpujarride (0 à 4 m).

e. Calcaires plus ou moins marno-séricíteux, lités, gris, à pistes; attribuables au Trias moyen alpujarride (5 à 10 m).

f. Schistes pélitiques violets, plus ou moins gréseux, attribuables au Trias inférieur; ici, ils contiennent exceptionnellement une ou deux intercalations ou passées calcaires ou marno-dolomitiques grisâtres, à patine jaune (10 à 15 m); ces intercalations fracturées sont vraisemblablement d'origine sédimentaire, et non tectoniques.

g. « Phyllites » épimétamorphiques violettes et bleu violacé, plus ou moins gréso-quartzitiques à quartzitiques; « Permo-Werfénien supérieur » (10 à 15 m).

h. « Phyllites » (schistes calco-chlorito-séricíteux) bleus et violacés, à passées finement quartzitiques; « Permo-Werfénien » (10 à 30 m).

i. Quartzites et schistes quartzitiques blancs et gris clair, et micropoudingues quartzitiques; « Permo-Werfénien inférieur » (30 à 50 m).

j. Série des « phyllites bleues », encore violacées vers le haut; « Permien supérieur »; cette série passe vers le bas aux schistes phyllito-quartzitiques ocres du « Permien », puis aux micaschistes légèrement graphiteux paléozoïques.

La formation paléozoïque *a* est indiscutablement malagaise (*s. l.*); ici, on ne peut pas différencier à coup sûr le complexe de la Peña Rubia de celui de Malaga (*s. s.*). Les termes *g* à *j* appartiennent indiscutablement au domaine alpujarride. J'accorde que, dans une certaine mesure, on pourrait discuter les attributions des termes intermédiaires de *b* à *f*. Quoi qu'il en soit, un contact anormal majeur s'intercale entre *a* et *g*, très probablement, à mon sens, entre *c* et *d*.

Dans la région de cette coupe, des filons ou paquets discontinus de diabases se retrouvent çà et là dans chacune des formations énumérées ci-dessus. Si les calcaires et dolomies *c* et *d* sont bien du Trias, cela entraîne qu'au moins une partie des diabases est d'âge au moins triasique.

Aucun filon ne recoupe d'une traite tous les niveaux de *a* à *g*, donc d'un terme franchement malagais à un terme typiquement alpujarride. Mais, en longeant chacun des contacts entre *a* et *b*, *b* et *c*, etc., on voit

que tel ou tel filon le traverse. Où qu'on doive situer le contact principal, il sera recoupé par une intrusion.

Les « phyllades » *b* du Bétique de Malaga sont recoupées sur 2 ou 3 m par un filon surgissant du Trias alpujarride. A son contact, les roches sont métamorphisées sur quelques centimètres, avec développement de nombreux petits feldspaths et quartz. Cela prouve que ce contact entre des diabases associées au Trias alpujarride et le Paléozoïque malagais chevauchant n'est pas mécanique.

Quelques kilomètres plus à l'Est, le Paléozoïque de Malaga (*s. l.*) est entrelardé de filons subverticaux Nord-Sud; l'un d'entre eux traverse encore le contact tectonique principal et passe sur 3 m dans des schistes violets attribuables au Werfénien alpujarride.

Dans la Sierra de las Estancias, la plupart des roches basiques (diabases et microdiorites) sont principalement localisées au voisinage du contact tectonique principal limitant les domaines alpujarride et malagais (*s. l.*); si elles sont plus fréquentes dans le domaine malagais (surtout dans le complexe de la Peña Rubia) on en trouve dans le domaine alpujarride. Quelques filons recoupent le contact principal. Cette disposition prouve, qu'au moins une partie des roches basiques est postérieure à une phase majeure des charriages alpins.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) P. Fallot, *Cons. sup. Inv. cient.*, Madrid, 1945, 719 pages.

(2) J.-M. Fontboté et J. Quintero, *Not. Com. Inst. geol. min. España*, n° 60, 1960, p. 85-90.

(3) Busnardo et M. Chenevoy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 461-470.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France*
et *Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'un paléorelief ordovicien dans le synclinal viséen de Faugères (Hérault).* Note (*) de M. **Marcel Maurel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Nous avons précisé, précédemment, la tectonique des monts de Faugères (1). Nous les considérons toujours comme un ensemble autochtone.

Au Sud s'étend, de la cluse de l'Orb à Cabrières, un vaste synclinal d'âge viséen supérieur. Dans la zone axiale de ce synclinal, depuis Roquessels jusqu'à Mas Rolland, on observe des schistes d'âge ordovicien. Au Nord, ils chevauchent généralement le Viséen; au Sud, ils disparaissent sous cette dernière formation, sans qu'on puisse identifier le moindre contact anormal. B. Gèze (2) considère cet Ordovicien comme le témoin le plus ancien de la nappe de Laurens. En fait, des observations récentes nous conduisent à une autre interprétation.

1° Le Viséen situé au contact des schistes ordoviciens présente toujours un faciès gréseux.

2° Près de la ferme de Cabanis, à droite de la route départementale 136 en direction de Fos, des lambeaux d'un conglomérat appartenant au Viséen supérieur sont visibles sur les schistes ordoviciens, malgré les nombreux accidents qui affectent la série. Ce conglomérat est surtout constitué par des galets de quartz et de quartzites ordoviciens. On trouve également quelques galets de lydiennes et de calcaire dévonien. Le ciment qui joint les éléments est de nature calcaro-gréseuse, ce qui permet, en l'absence de lydiennes, de distinguer ce conglomérat des formations détritiques caradociennes situées plus au Sud et dont le ciment est siliceux.

3° Près de Mas Rolland, le Viséen supérieur est transgressif cette fois sur le Dévonien supérieur et moyen, dont les calcaires sont corrodés et présentent des croûtes ferrugineuses.

4° Sur la bordure sud, à Mas Rolland, et sur la bordure nord, à Roquessels, des calcaires dévoniens et viséens sont en contact avec les schistes ordoviciens. Ces séries présentent une réduction d'épaisseur importante, ce qui est en accord avec leur caractère transgressif.

5° Les lentilles calcaires, à caractère récifal, du Viséen supérieur, calcaires dits à *Productus*, sont alignées comme de véritables récifs frangeants tout le long de la zone ordovicienne.

Toutes ces observations nous amènent à considérer les schistes ordoviciens de la zone axiale du synclinal de Faugères comme appartenant à un paléorelief. Au contact de ce paléorelief, les terrains dévoniens et

viséens présentent une réduction stratigraphique ou un caractère transgressif, tandis que du point de vue tectonique, ces schistes ordoviciens sont extrusifs en de nombreux points (3).

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. MAUREL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2555.

(2) B. GÈZE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouvelle série, 29, 1949.

(3) M. MAUREL, *Sur des affleurements paraissant extrusifs dans le Viséen de Faugères (Hérault)* (*Naturalia Monspeliensia*, Mém. n° 4).

(*Faculté des Sciences de Montpellier, Géologie*).

GÉOLOGIE. — *Présence de coesite, indice de hautes pressions, dans l'accident circulaire des Richât (Adrar mauritanien).* Note (*) de MM. **André Cailleux**, **Armel Guillemaut** et **Charles Pomerol**, présentée par M. Théodore Monod.

On sait qu'en Mauritanie existent au moins cinq accidents circulaires, sensiblement alignés sur 550 km de long, du Temimichat au Nord - Nord-Est à l'Aouelloul au Sud - Sud-Est. Si l'un d'eux le Semsiyat a présentement la disposition d'un dôme légèrement arasé, un autre Aouelloul, est un cratère à bords surélevés, sans trace de matière volcanique, mais où Th. Monod a récolté des impactites un peu nickelifères et il paraît bien dû à la chute d'une météorite, chute assez récente à en juger par la fraîcheur des formes topographiques.

Le plus grand de ces accidents, les Richât, se présente aujourd'hui comme un dôme fortement érodé de 36 km de diamètre moyen et où les couches successives de grès et autres roches d'âge infracambrien à ordovicien dessinent d'admirables auréoles concentriques. De l'étude sur le terrain (A. C. et Th. M.) il résulte que le pendage moyen des couches est de 12°; que l'épaisseur enlevée est comprise entre 3 000 et 4 800 m et que deux hypothèses seulement peuvent être retenues pour expliquer les Richât : soit un bombement par une force venue de l'intérieur, mais sans explosion, bombement suivi d'une érosion considérable, soit une explosion d'une météorite, qui aurait creusé un cratère d'environ 35 km de diamètre et peut-être 3 ou 4 de profondeur; puis par réaction isostatique se serait produit le bombement suivi d'une érosion dégageant les couches les plus tendres sur quelques centaines de mètres, et ciselant les auréoles de roches dures en cuestas concentriques.

Dans l'un et l'autre terme de l'alternative, le terrain a été en fait fragilisé, même en profondeur, d'où des venues de dolérites en filons circulaires (Th. M.) et, postérieurement à l'érosion, des coulées dont nous avons montré, en collaboration avec Gyorgy Bardóssy (1) qu'elles ont une composition minéralogique étonnante : celle d'*analcimolites quartzeuses*.

Reste la question : explosion météoritique ou dôme originel ?

Contre le dôme originel plaident la dénivellation plus forte de la côte périphérique, comparée aux cuestas proches du centre, et le drainage dirigé vers l'intérieur, alors qu'un dôme aurait dû donner au contraire des écoulements divergents. En faveur d'une explosion (météoritique ?) plaide l'existence au centre de l'accident d'une brèche siliceuse sans aucun équivalent connu en Mauritanie, et, à 1 ou 2 km de là, surtout vers le Sud-Ouest, le Sud et l'Est, celle de grès restés en place, mais « secoués » et broyés en fragments justaposés et ultérieurement recimentés.

Un échantillon de ce « grès secoué » a été recueilli le 11 décembre 1962, un peu au Nord de la Sebkha. Macroscopiquement il s'agit d'un grès

quartzite noduleux présentant des îlots polyédriques, à section subcirculaire, ovale ou nettement allongée, de 2 à 10 mm dans leur plus grande dimension. Les îlots sont inclus dans une matrice brunâtre à rosée avec des ponctuations ocres correspondant à une concentration locale d'oxyde de fer.

En lame mince, ils apparaissent constitués de grains de quartz anguleux assemblés en jeu de patience, étroitement engrenés, assez bien classés, et dont la dimension moyenne est comprise entre 200 et 300 μ. Aucun minéral lourd n'a été observé. La matrice, disposée en filonnets de quelques dizaines de microns ou en plus larges plages, est formée au contraire de grains beaucoup plus petits (10 à 30 μ), séparés les uns des autres par des limites très sinueuses (et non franchement anguleuses). Au voisinage de ces zones paraissant broyées, certaines grains de quartz appartenant aux îlots quartziteux sont enfoncés à la manière d'un coin dans des grains contigus. Les oxydes de fer ont souillé la roche ultérieurement, le fer ayant pénétré à l'état dissous dans des microfissures.

Un diffractogramme réalisé sur l'échantillon brut fait essentiellement apparaître les raies du quartz, largement dominant, mais en laisse deviner quelques autres. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de rechercher, dans le « grès secoué » des Richât, la présence éventuelle de coesite, forme minéralogique de la silice ayant une forte densité ($d = 3{,}01$) et qui ne prend naissance qu'à très haute pression (20 000 atm). A cet effet, nous avons broyé une partie de l'échantillon, puis, pour éliminer le quartz largement prédominant, nous l'avons traité au bromoforme ($d = 2{,}85$). Le résidu lourd, séché puis broyé, a été analysé par cliché de poudre Debye-Scherrer (radiation incidente CuK_α sous tension de 40 kV et débit électronique de 20 mA) au Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Nous avons déterminé pour chacune des raies la distance réticulaire et l'intensité relative.

Or, la coesite y apparaît nettement caractérisée en particulier par les raies suivantes :

Coesite. d_{hkl}.	I.	*Échantillon des Richât.* d_{hkl}.	I.
6,20	4	–	–
4,38	2	4,38	2
3,43	6	3,42	7
3,09	10	3,07	7
2,76	4	2,71	5

Le diffractogramme montre aussi la présence de quartz qui se trouve avoir été entraîné par exception dans la fraction lourde.

Certains de ses écarts réticulaires peuvent être confondus avec ceux de la coesite, dans les plus petites dimensions, non indiquées ci-dessus. D'autre part, une raie à 2,10 Å, de forte intensité, est restée non identifiée. Enfin nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de stishovite, autre forme de silice de haute pression.

La présence de coesite fait des Richât un nouveau gisement naturel connu à côté des autres structures circulaires en ayant déjà fourni : Meteor-Crater [Arizona (2)], Ries-Kessel [Bavière (3)], Wabar Crater [Arabie (4)], Kentland [Indiana (5)], Serpent Mound [Ohio (5)] et Bosumtwi [Ghana (6)].

Dans plusieurs cas, la coesite a été considérée comme l'indice d'un impact météoritique et peut-être est-ce le cas aux Richât. Mais, à l'heure actuelle, il n'est nullement démontré que la formation de ce minéral soit toujours due à la chute d'un corps extra-terrestre. Pour G. J. H. Mc Call (7) la coesite peut aussi avoir une origine endogène. Aussi, en ce qui concerne les Richât, des investigations sont-elles encore nécessaires pour élucider le processus qui a provoqué l'apparition de cette silice de haute pression dans les « grès secoués » qui avoisinent la Sebkha centrale.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) G. Bardóssy, Th. Monod et Ch. Pomerol, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3934.
(2) E. C. T. Chao, E. M. Shoemaker et B. M. Madsen, *Science*, 132, 1960, p. 220-222.
(3) W. T. Pecora, *Geotimes*, 5, no 32, 1960, p. 16-19.
(4) E. C. T. Chao, J. J. Fahey et J. Littler, *Science*, 133, 1961, p. 882-883.
(5) A. J. Cohen, T. E. Bunch et A. M. Reid, *Science*, 134, 1961, p. 1624-1625.
(6) J. Littler, J. T. Fahey, R. S. Dietz et E. C. T. Chao, *Abs. Ann. Meeting Geolg. Soc. Amer. Cincinnati*, 1961.
(7) G. J. H. Mc Call, *Nature*, 201, 1964, p. 251.

STRATIGRAPHIE. — *La transgression cénomanienne à Cassis (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de Mme **Suzanne Fabre-Taxy** et M. **Gérard Thomel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude détaillée du contact Aptien-Cénomanien à Cassis permet d'apporter quelques précisions sur l'âge des faunes remaniées par la mer cénomanienne au cours de son mouvement transgressif et de localiser un peu plus étroitement dans le temps la transgression.

Au Sud-Est de la ville de Cassis, la corniche gréseuse du Cénomanien, qui forme la falaise dite des « Pierres tombées », constitue une coupe classique par sa richesse en Ammonites (1). En suivant pas à pas le contact des marnes bleutées du Gargasien et des grès cénomaniens, de l'à pic du château à la « pointe des Lombards », il est possible d'observer une série de coupes qui apportent quelques compléments aux résultats antérieurs.

Coupe A. — On note, sous le château, la succession suivante, de bas en haut :

1. *Marnes gargasiennes*, légèrement altérées au toit.

2. *Lit de petits galets phosphatés* (0,10 à 0,15 m) à faune remaniée. Bien que les fossiles soient généralement très fragmentaires et indéterminables, nous avons pu y reconnaître, parmi les spécimens les mieux conservés, les formes suivantes : Terebratules et Rhynchonelles ind., moules internes de Gastéropodes, *Plicatula* sp., *Tonohamites* sp., *Protanisoceras* sp. aff. *raulinianum* (d'Orb.), *Hypacanthoplites jacobi* (Collet), *Cheloniceras* (*Epicheloniceras*) gr. *tschernyschewi* (Sinz.).

Les éléments les plus caractéristiques de cette faune datent, par conséquent, l'Aptien supérieur, plus précisément le Clansayésien (*H. jacobi*) et non l'Albien inférieur comme le laissaient supposer les récoltes antérieures d'échantillons moins bien conservés.

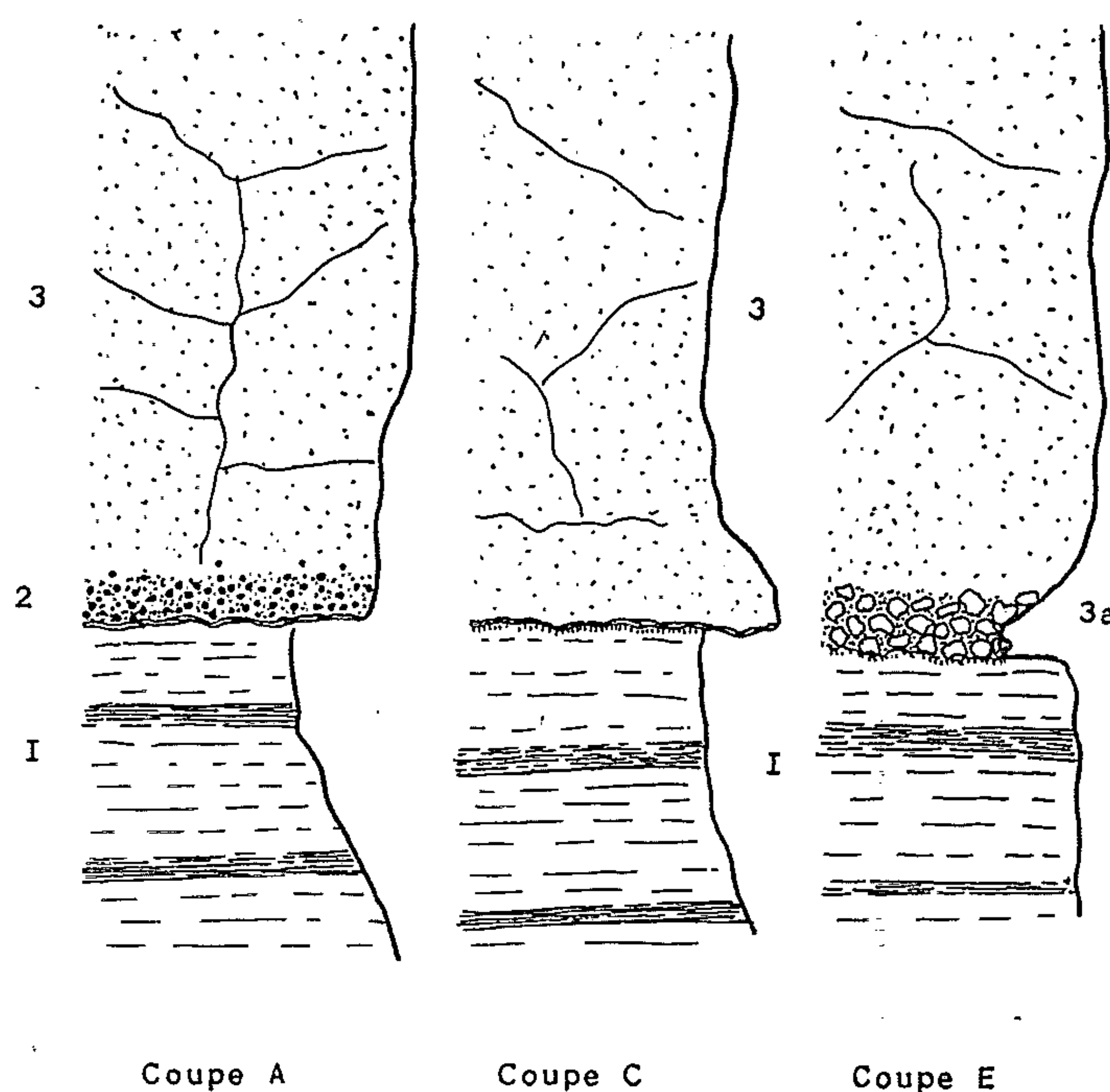
Ce niveau de base est rapidement masqué, en direction de Cassis, par les éboulis et la végétation; notons cependant qu'il fait défaut sur le flanc Nord de la butte du château, où l'on peut observer nettement le contact entre les marnes aptiennes et les grès cénomaniens.

3. *Grès calcaire ferrugineux*, constituant la corniche cénomanienne, puissante de 15 à 16 m environ.

A la base de cet escarpement, on remarque un niveau, épais de 0,15 m, dans lequel la faune ne présente plus trace de remaniements; elle est particulièrement riche en dents de poissons, échinides de petite taille et brachiopodes; nous y avons observé également un exemplaire de grande taille de *Puzosia* sp. aff. *mayoriana* (d'Orb.) comparable aux individus

gigantesque qu'on rencontre dans le Vraconien et le Cénomanien basal des Alpes-Maritimes, des Basses-Alpes et de la Drôme.

Coupe B. — A 20 m environ au Sud-Est de la précédente, cette coupe présente très sensiblement les mêmes caractères. Le contact, très net, entre les marnes gargasiennes et les grès cénomaniens est particulièrement instructif. Le toit du gargasien montre des vermiculations épaisses et une légère induration; l'horizon à petits galets phosphatés ne ravine pas les marnes mais correspond à la reprise, sur place ou avec un transport très faible, des dépôts clansayésiens.



Aspects du contact Aptien-Cénomanien sous le château de Cassis (A) et le long de la falaise des « Pierres tombées » (C et E).

Coupe C (à 10 m de B). — Le toit du Gargasien présente les mêmes caractères que précédemment. Au-dessus, *le niveau à galets phosphatés et faune clansayésienne remaniée a disparu*. Les grès calcaires, ferrugineux, reposent directement sur les marnes aptiennes. Sensiblement à la partie moyenne de la falaise on peut observer un horizon à gros galets gréso-ferrugineux; c'est le niveau connu sous le nom de « banc des Lombards ».

Coupe D (à 35 m de C). — En ce point, la continuité de la corniche gréseuse est légèrement perturbée par une faille dont le rejet n'excède pas 2 m. Indépendamment de cet accident minime on observe, entre les coupes A et D distantes de 65 m, *une nette diminution d'épaisseur* de la barre cénomanienne.

Coupe E (à 15 m de D). — Les marnes gargasiennes sont surmontées directement par la corniche gréseuse cénomanienne (niveau 3) dont la puissance n'est plus que de 6 m. Au contact de l'Aptien, on peut observer un cordon de galets gréso-ferrugineux épais de 0,15 m. C'est le niveau (3 *a*) qui était situé précédemment (coupe C) à la partie moyenne de la falaise. Les galets, assez volumineux, ne sont pas phosphatés mais ont été repris aux grès de base. La faune de cet horizon (= banc des Lombards) est bien connue [1]; ses principaux éléments caractérisent le Cénomanien supérieur (*Acanthoceras rotomagense* Brgt., *Calycoceras newboldi* Kossm. et var., *Euomphaloceras euomphalum* Sharpe, *Forbesiceras largillierianum* d'Orb., *F. octectum* Sharpe, etc.) mais on y rencontre également quelques formes du Cénomanien inférieur (*Mantelliceras* cf. *mantelli* Coq., *Hyphoplites* aff. *falcatus* Mant., etc.) et même basal (*Mantelliceras martimpreyi* Coq.). Ces Ammonites sont associées à des fragments d'*Ichtyosarcolites*.

Coupe F (à 30 m de E). — Sur les marnes aptiennes, la base de la corniche gréseuse (niveau 3) est toujours constituée par le niveau de galets gréso-ferrugineux emballés dans un ciment gréseux; certains éléments de ce conglomérat ont même été empruntés aux marnes et sont à peine roulés. L'épaisseur totale du niveau 3 est de 3 m seulement.

Au-dessus, vient une série (niveau 4) marno-gréseuse dont la faune d'Ammonites (*Protacanthoceras harpax* (Stol., *Calycoceras gentoni* Defr., *Eucalycoceras pentagonum* Jukes Brown, etc.) caractérise le Cénomanien supérieur.

Conclusions. — En se dirigeant de Cassis vers la pointe des Lombards, le fait le plus remarquable est la diminution d'épaisseur de la barre gréseuse du Cénomanien. Cette réduction de la série s'opère par la base, des niveaux de plus en plus récents étant en contact avec l'Aptien. Ce fait est mis en évidence par la position du banc des Lombards qui, sous le château, est situé sensiblement à la partie moyenne de la falaise et qui vient en contact avec l'Aptien à proximité de la pointe des Lombards.

Au cours de son mouvement transgressif du Nord vers le Sud, la mer cénomanienne a donc envahi une plate-forme d'Aptien qu'elle a inégalement érodée, arrachant des dépôts clansayésiens sous le château, gargasiens au niveau de la pointe des Lombards.

Cette transgression s'est amorcée dès la base du Cénomanien mais a pris toute son ampleur au cours du Cénomanien supérieur.

Notons enfin qu'on retrouve, en Provence occidentale, une succession des faunes d'Ammonites très comparable à celles qui ont pu être mises en évidence dans les Alpes-Maritimes [2], en Espagne [3] et à Madagascar [4], soit de haut en bas :

4. Zone à *Eucalycoceras pentagonum* et *Protacanthoceras harpax*.
3. Zone à *Acanthoceras rotomagense* et *Euomphaloceras euomphalum*.

2. Zone à *Mantelliceras mantelli.*

1. Zone à *Mantelliceras martimpreyi.*

Les trois zones inférieures sont condensées en un seul niveau : le banc des Lombards.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) S. FABRE, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 14, 1940, p. 69-70.

(2) G. THOMEL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 257-263.

(3) J. WIEDMANN, *Colloque sur le Crétacé supérieur français*, Dijon, 1959, p. 709-770.

(4) M. COLLIGNON, *ibid.*, p. 41-52.

(*Laboratoire de Géologie historique, Marseille.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la répartition des faciès dans la couche principale du minerai de fer ordovicien normand.* Note (*) de M. **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la formation que j'ai appelée [1] la couche principale du minerai ordovicien normand, les minéraux ferrugineux essentiels sont la chlorite, l'oligiste et la sidérite. Mais la répartition quantitative de ceux-ci et la distribution de leurs paragenèses au sein de la formation ne s'effectuent pas de façon aléatoire ni, inversement, selon une loi identique pour toute la formation. Pour chaque gisement on peut définir, dans la couche principale, une série de niveaux successifs, caractérisés par des paragenèses déterminées; en outre la comparaison, entre gisements, de ces termes successifs permet, en négligeant quelques récurrences secondaires d'ordre sédimentologique ou quelques variantes accessoires de composition minéralogique, d'établir une succession identique de zones équivalentes pour tous les gisements.

Cette série ferrifère débute par un grès dont la mésostase, d'importance progressivement croissante, est formée de chlorite et de sidérite; à sa partie supérieure, la roche s'enrichit rapidement en oolithes comme en mésostase, pour devenir un épisode essentiellement ferrugineux, à quartz clairsemés et à oolithes abondantes, dont les enveloppes, formées en tout ou partie de chlorite, sont fréquemment affectées de phénomènes de sidéritisation. On peut citer comme exemples le minerai noir du mur à Halouze et ce que j'ai appelé [2] à May le niveau préliminaire. La mésostase offre une mosaïque où carbonate et silicate sont juxtaposés en plages quelconques. Ce mince niveau est à peu près dépourvu d'oxyde.

Érodant souvent ce premier épisode, lui succède un second niveau, beaucoup plus épais, qui constitue, par les teneurs maximales qu'il représente, l'objet principal des exploitations; en parfait contraste avec le précédent, ce deuxième terme se caractérise par des oolithes très riches en oxyde, souvent même formées essentiellement d'oligiste : c'est le faciès hématite de May [2] ou de Saint-Rémy [3], c'est le minerai rouge d'Halouze ou de la Ferrière. Le ciment est un peu plus variable d'un gisement à un autre : formé à Saint-Rémy d'oligiste plus ou moins remplacé par le carbonate [4], il offre à May de grandes plages, à extinction onduleuse, de sidérite [2] et se montre constitué à Halouze par des plages comparables, mais cette fois de chlorite aussi bien que de sidérite.

Souvent plus épais encore que le faciès hématite, le troisième terme, qui lui fait suite, se distingue par des oolithes formées d'une association intime d'oligiste et de silicate. La mésostase, généralement dépourvue d'oxyde, se compose d'un fond de chlorite où sont enchâssées de petites plages hypidiomorphes de sidérite, à configuration rhomboédrique, formant

des sortes de chapelets; si, à l'échelle d'un même échantillon, la répartition des deux constituants est hétérogène, la mésostase n'en présente pas moins des caractères identiques dans les divers gisements, l'hétérogénéité pétrographique étant elle-même une constante, caractéristique du faciès ([2]). C'est à cet épisode que se rattachent les minerais tachés de May ou de Saint-Rémy ou la formation « chocolat » d'Halouze.

De puissance comparable, parfois développé avec encore plus d'ampleur, le quatrième terme, niveau sommital de la couche principale, est exempt d'oligiste et rappelle l'épisode préliminaire : les oolithes sont formées d'une succession de pellicules concentriques de chlorite dont les phyllites sont disposées de façon tangentielle par rapport à des ellipsoïdes superposés; ces enveloppes sont souvent affectées par une forme précoce de sidéritisation que j'ai rattachée à un processus d'halmyrolyse ([5]). Cet épisode terminal de la sédimentation ferrifère qui a donné la couche principale, présente une grande constance et des similitudes particulièrement accusées dans tous les gisements. La mésostase ressemble à celle du troisième terme par ses rhomboèdres de sidérite en abondance variable, disséminés dans un fin tissu de lamelles enchevêtrées de chlorite. Mais cette mésostase ferrugineuse est souvent aussi diluée par l'arrivée de quartz clastiques dans le dépôt : ainsi tendent à se développer des faciès plus ou moins gréseux et corrélativement des oolithes superficielles; mais la répartition des apports détritiques est, comme celle du carbonate authigène, capricieuse et la présence d'oolithes normales indique que les conditions favorables au processus d'oolithisation gardaient une certaine vigueur. C'est au-dessus de ce quatrième terme que reprennent les Schistes à Calymènes et que s'arrête la formation principale.

Mettons à part le cas de la sidérite dont j'ai montré l'origine souvent diagénétique [([2]) à ([5])], origine qui explique son caractère ubiquiste et se trouve corroborée par lui : on voit, pour ce qui est des deux autres constituants essentiels, chlorite et oligiste, que la répartition des faciès riches en oxyde, comme de ceux riches en silicate et exempts d'oligiste, est cantonnée dans certaines portions déterminées de la série ferrifère. La permanence des faciès à un niveau donné dans cette série, comme l'uniformité de leur loi de succession, dans un même gisement et entre gisements différents, exclut que l'individualisation de ces faciès résulte de conditions physicochimiques locales et d'environnements à extension limitée. Elle exclut que le faciès silicaté reflète des micromilieux de sédimentation accidentels, sans relation avec les conditions océaniques générales, comme par exemple des parties internes de baies, où l'affaiblissement des courants, en favorisant l'accumulation de matière organique, entraînerait des conditions réductrices. Mais l'extension latérale du faciès et la constance de son évolution verticale permettent encore moins d'attribuer cette évolution à l'environnement physicochimique, plus local et plus hétérogène que tout autre, que constitue la diagenèse. Sinon,

on serait conduit, comme Bubenicek ([6]) l'a fait en Lorraine, où les paragenèses montrent des vicissitudes latérales, à admettre que les différents faciès représentent seulement des stades successifs d'un même processus, plus ou moins avancé, de réduction diagénétique, qui aurait agi avec une intensité différente pour chacun d'eux, à partir d'un unique état initial toujours oxydé. S'il en était ainsi, la diagenèse aurait, sur de courtes distances, perturbé par réduction différentielle les caractéristiques minéralogiques d'un horizon donné dans la formation ferrifère; on y assisterait continuellement à des passages rapides et brutaux d'un faciès à un autre; on devrait aussi, ce qui n'est pas le cas, observer de façon constante et à diverses échelles, des reliques de l'état initial oxydé dans des faciès réduits et des parties déjà évoluées à l'état de silicate dans des faciès oxydés. Ainsi la distribution des faciès dans la couche principale serait sans cesse modifiée; on ne voit, au demeurant, aucune raison pour que des zones d'égale intensité dans la métasomatose réductrice de la diagenèse développent un ordre de superposition des faciès constant dans un même gisement, *a fortiori* identique d'un gisement à un autre. Il ne subsisterait donc plus aucune permanence dans les faciès, ni aucune continuité latérale dans leur succession qui serait constamment variable et parfois inversée.

Il est remarquable que des épisodes, différents par le faciès, soient contrastés également du point de vue sédimentologique. Dans les faciès oxydés les oolithes offrent un empilement compact et forment une trame continue et serrée. Au contraire les niveaux silicatés, ou les épisodes à faciès intermédiaire, se différencient par l'intervention constante de lames de sédiment caractérisées par une absence totale ou une grande pauvreté en oolithes : ces lames correspondent à un arrêt, ou un ralentissement brutal, dans l'alimentation en ces corpuscules et à une diminution dans l'intensité des courants; ordinairement très minces, elles ont une extension réduite, avec texture capricieuse du sédiment en forme d'arabesques, par suite de phénomènes de « slumping » ([2]) ou de lamination contournée; en outre, à une échelle plus petite, dans les espaces qui s'intercalent verticalement entre ces lames et s'en distinguent par la richesse en oolithes, la distribution de celles-ci s'effectue encore par agrégats désordonnés, à densité variable, qui flottent au sein d'une mésostase devenue localement très abondante. Dans ce second type de texture, la mésostase est une matrice, alors qu'elle n'est souvent qu'un ciment dans le premier ([4]). La granulométrie des oolithes ([2]) participe aussi à cette différenciation des épisodes successifs : plus élevée en moyenne dans les épisodes oxydés, elle y donne souvent lieu à des séquences négatives, tandis que celles-ci, à moins d'être dépourvues de polarité visible, sont fréquemment positives dans les faciès réduits ([1]).

Il existe donc une corrélation entre le faciès minéralogique et des modes de sédimentation qui reflètent des conditions hydrodynamiques et des paramètres bathymétriques contrastés. Le faciès apparaît comme une

composante d'un épisode sédimentologique, où il est indépendant des autres composantes, texturales et granulométriques, de cet épisode. Les limites des faciès définis par l'abondance d'oxyde ou la richesse en silicate, ne semblent jamais recouper les limites des unités texturales ou granulométriques. L'unique condition à la continuité d'un faciès, c'est que l'horizon considéré, conçu comme unité de sédimentation où la paragenèse est complémentaire des figures de sédimentation et de la granulométrie, demeure constant; les seules discontinuités occasionnelles sont le fait d'horizons eux-mêmes discontinus, comme l'hématite de May, mais c'est alors l'épisode complet qui disparaît, avec toutes ses composantes. On observe entre celles-ci une telle corrélation qu'elles ne peuvent résulter d'une évolution ultérieure du dépôt : le faciès oxydé ou silicaté d'un minerai normand, comme la structure calibrée de ses oolithes [(1), (2)], solidaires l'un de l'autre et solidaires des modes de dépôt ou textures, apparaissent résolument comme primaires et s'expliquent par les conditions mêmes de la sédimentation. La zonalité du faciès, inexplicable si l'on envisage pour celui-ci une origine diagénétique, a une signification paléogéographique et bathymétrique qu'on tentera ultérieurement d'élucider.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) G. Courty, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 60, n° 274 (sous presse).

(2) G. Courty, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, p. 500.

(3) G. Courty, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2237.

(4) G. Courty, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 85.

(5) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 301 et 254, 1962, p. 145.

(6) L. Bubenicek, *Thèse*, Nancy, 1960.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Observations préliminaires sur les gisements stanno-wolframifères associés au granite du Leslay (Côtes-du-Nord).* Note (*) de MM. **Louis Chauris, Jean Guigues, Robert Moussu** et **Jacques Walter**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Jusqu'à présent, les occurences de cassitérite, wolframite et scheelite paraissaient rares dans les Côtes-du-Nord. En 1908, A. Lacroix avait signalé la scheelite, en partie épigénisée par de la ferbérite, dans une pegmatite à Dinan [1]. En 1957, un filon de quartz à wolframite, scheelite, molybdénite et chalcopyrite avait été observé à Coat-an-Noz, près de Belle-Isle-en-Terre [2].

La récente prospection alluvionnaire effectuée par le B. R. G. M. a révélé, dans le district de Coat-an-Noz, de nouvelles occurrences de wolframite et de scheelite, ainsi que de la cassitérite inconnue jusqu'alors (filons de quartz, greisens, amphibolites à scheelite disséminée). Si ces minéralisations semblent en relation avec de petits massifs granitiques, la localisation du district est en rapport avec de grandes *dislocations directionnelles* [3]. Ces dislocations, jalonnées par des failles et des granites écrasés, se poursuivent vers l'Est - Sud-Est, au moins jusqu'au Nord de Quintin.

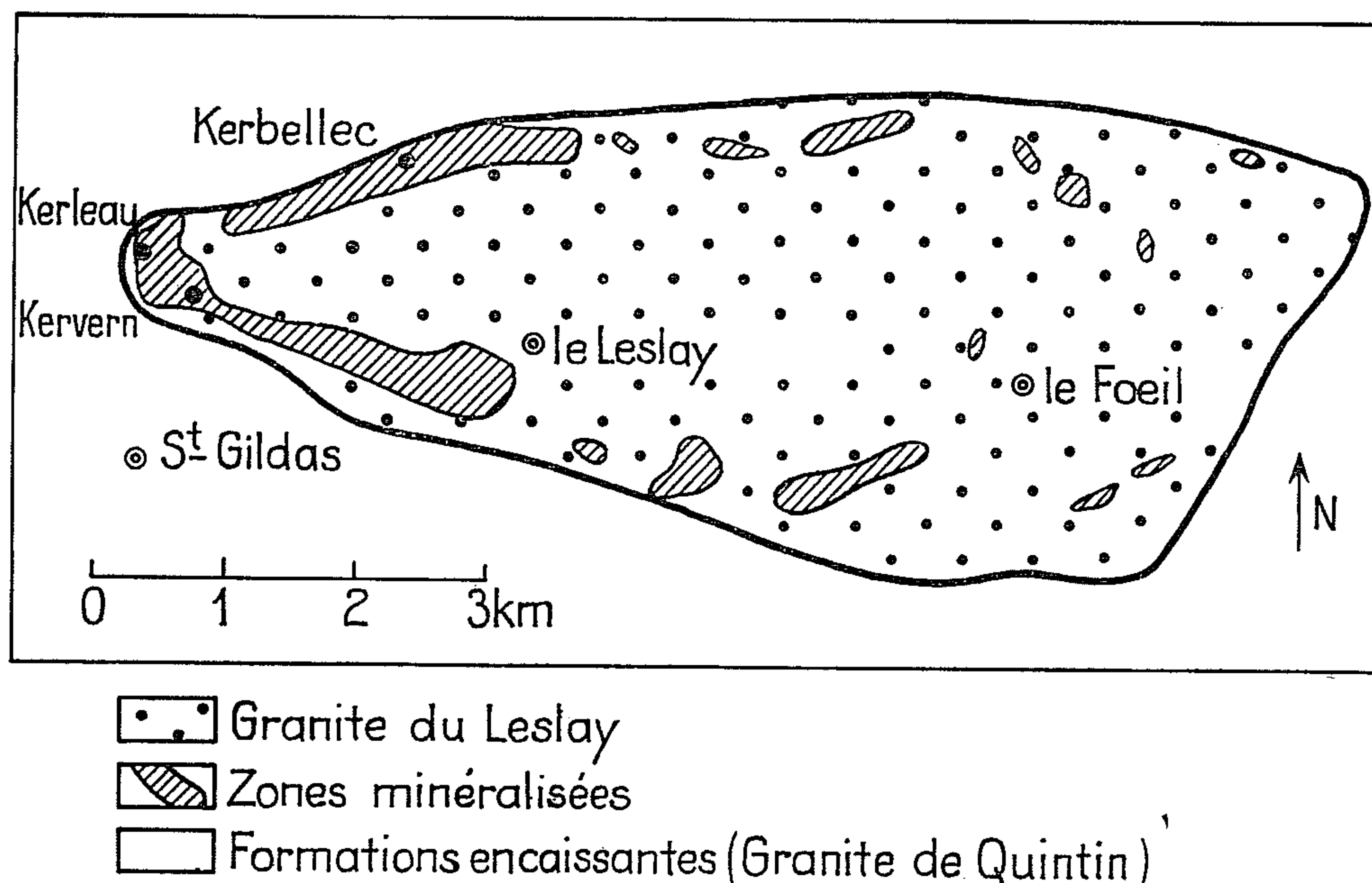
Le granite porphyroïde hercynien de Quintin est recoupé aux environs du Leslay par un massif de granite à grain fin qui sera dénommé *granite du Leslay*. Ce dernier massif qui s'enfle progressivement vers l'Est, s'étend depuis le Nord de Saint-Gildas jusqu'à l'Est du Fœil, sur 9 km de long et moins de 4 km de largeur maximale. Sa mise en place semble s'être effectuée à la faveur de la zone de dislocation précitée. Le granite du Leslay est composé de microcline, de plagioclase séricitisé, de quartz et de biotite; la muscovite est subordonnée; il montre un net écrasement le long de sa bordure méridionale aux environs du Leslay. Ainsi que le souligne une analyse chimique, ce granite présente un caractère potassique : Est - Nord-Est de Saint-Gildas : $K_2O=4{,}55$; $Na_2O=3{,}85\,\%$; $Sn=10.10^{-6}$; $Li = 52.10^{-6}$.

De nombreux *indices stanno-wolframifères* en relation avec le granite du Leslay ont été découverts à la suite de la prospection alluvionnaire. La minéralisation est exclusivement liée à des filons de quartz ou de greisen, localisés à l'intérieur du granite, à proximité de ses bordures, surtout dans la moitié occidentale du massif; la zone centrale de l'affleurement granitique est pratiquement stérile (*fig.*).

Nulle part, la greisenisation n'est généralisée au point de former des amas de greisens; ceux-ci se présentent en filons espacés, d'une puissance généralement inférieure au mètre. Les filons de quartz sont : soit en contact direct avec le granite, soit bordés de greisen (Kerbellec); à Kerfouleu,

ils forment, à l'affleurement, sur 4 m de largeur, un véritable stockwerk, sillonnant un granite à muscovite faiblement greisenisé et silicifié. Sur le bord Nord du massif, les filons de quartz et de greisen sont Nord-Sud ou Nord - Nord-Est — Sud - Sud-Ouest, alors que sur le bord Sud, les directions Nord-Est — Sud-Ouest ou Nord-Ouest — Sud-Est sont fréquentes; leur extension longitudinale ne dépasse pas 200 m.

Les *greisens* sont essentiellement composés de quartz et de muscovite; localement, ils présentent encore un peu de biotite décolorée. La fluorine est rare. La cassitérite est le plus souvent invisible à l'œil nu. La scheelite, partiellement épigénisée en ferbérite, forme des plages



pouvant dépasser 1 cm. Des filonnets de quartz, minéralisés en scheelite, recoupent les greisens.

Les greisens se sont développés généralement aux dépens du granite fin du Leslay et, dans un seul cas, aux dépens du granite porphyroïde de Quintin, à la bordure immédiate du granite fin. Le greisen de Kerbellec représente le premier type; l'abondance de la muscovite entraîne une teneur élevée en potassium ($K_2O = 9{,}60$ %; $Na_2O = 0{,}30$ %); un échantillon a fourni une teneur en étain de 380 g/t. Le greisen de Kerleau représente le deuxième type; ici aussi, la teneur en potassium est relativement élevée ($K_2O = 6{,}85$ %; $Na_2O = 0{,}40$ %); un peu de cassitérite est visible à l'œil nu : la teneur du greisen en étain est supérieure à 0,1 %. Onze analyses de greisens montrent que les plus riches en lithium sont ceux qui sont les plus minéralisés en cassitérite et wolframite (Kerleau : 1050 et 1260.10^{-6}. Li_2O; Kerbellec : 660.10^{-6}; ailleurs 100 à 250). Géochimiquement, la greisenisation se traduit donc par une augmentation de la

teneur en potassium, un fort abaissement de la teneur en sodium et un très net accroissement de la teneur en étain et lithium.

Les *filons de quartz* à wolframite et scheelite primaire et, plus rarement, à cassitérite, sont surtout fréquents dans la partie occidentale du massif. Les principaux gisements ont été découverts à Kerbellec sur la bordure Nord et à Kervern sur la bordure Sud. Les filonnets de quartz de Kervern, à éclat légèrement gras, montrent une puissance de quelques centimètres; la wolframite s'y présente, soit en baguettes isolées ou associées, soit en cristaux trapus disséminés; la scheelite primaire apparaît dans les mêmes filonnets, en cristaux automorphes de quelques millimètres, le plus souvent disséminés et épigénisés en ferbérite. La cassitérite a été observée en cristaux au maximum centimétriques dans certains filons de quartz près de Kerleau et surtout de Kervern.

La *modification de la minéralisation avec la profondeur* a pu être observée dans les travaux miniers de Kerfouleu. Le stockwerk quartzeux, riche en wolframite et scheelite, reconnu à l'affleurement, devient, à 15 m de profondeur, un stockwerk minéralisé surtout en sulfures (pyrite, blende, chalcopyrite), avec un peu de fluorine violette.

La wolframite et la scheelite ne sont abondantes que très localement. La greisenisation n'est marquée qu'à l'éponte de certains filonnets quartzeux minéralisés; la caisse du stockwerk est essentiellement un granite silicifié sans biotite.

Conclusions. — 1. La minéralisation stanno-wolframifère du granite du Leslay, associée à des greisens et des filons de quartz, représente la plus remarquable *disposition périphérique* en bordure d'un massif granitique, observée dans le massif armoricain.

2. Les filons de quartz wolframifères ou stanno-wolframifères montrent très souvent un allongement méridien qui est celui des filons de quartz tardifs du granite de Quintin, parfois minéralisés en pechblende, galène et blende (gisement de Kergornec) ([4]).

3. Les caractères du granite du Leslay rappellent ceux du *granite stanno-wolframifère de Saint-Renan* dans le Pays de Léon (Finistère) [([5]), ([6])] : dominante potassique, muscovite subordonnée, bordure méridionale écrasée, imortantes zones greisenisées. Cependant, à Saint-Renan, les greisens forment un chapelet situé le long de l'axe médian du massif granitique et non sur ses bordures; les tourmalinites y sont très abondantes.

4. La zone disloquée Coat-an-Noz-Le Leslay, le long de laquelle sont localisés les principaux indices stanno-wolframifères des Côtes-du-Nord, jalonne approximativement la limite entre le Briovérien métamorphique de la Cordillère domnonéenne et le Dévono-carbonifère de la Fosse centrale armoricaine ([7]). Cette zone tectonique, qui coïncide avec une frontière paléogéographique, semble avoir joué un rôle important dans la répartition des minéralisations hercyniennes. L'influence de telles structures se

manifeste aussi dans la localisation des gisements plombo-zincifères de Bretagne ([8]). Une attention toute particulière doit donc être donnée aux *facteurs structuraux, souvent très anciens*, qui contrôlent, en Armorique, la répartition des divers types de minéralisations.

(*) Séance du 25 mai 1964.
([1]) *Bull. Soc. franç. Min.*, 31, 1908, p. 349.
([2]) L. CHAURIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2331.
([3]) P. PRUVOST et CH. DELATTRE, *Feuille géologique de Morlaix au* 1/80 000, 1962.
([4]) Visité sous la conduite de B. Mulot.
([5]) L. CHAURIS et R. MOUSSU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2274 et 2384.
([6]) R. MOUSSU, *Ann. Mines*, 9, 1963, p. 555-572.
([7]) P. PRUVOST, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345-362.
([8]) L. CHAURIS et R. MOUSSU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1314.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris* et *Bureau de Recherches Géologiques et Minières.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude de la genèse des « réseaux de buttes gazonnées » ou « thufur », une forme de sol cryoturbé, dans les hautes Vosges.* Note (*) de M. **Roland Carbiener**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude de la progression saisonnière du gel et du dégel, l'analyse des propriétés physiques de la mosaïque de sols que forment les réseaux de thufur, montrent que la genèse de ce modelé est une résultante complexe de plusieurs processus, les uns purement biologiques, les autres imputables au comportement différentiel, au gel et au dégel, des buttes et dépressions en rapport avec les caractéristiques de leur porosité.

Les différentes formes zonales ou encore « climatiques » de sols cryoturbés peuvent servir de critère annexe dans la délimitation des étages de végétation (1). Les « buttes gazonnées », appelées encore « thufur » d'après le mot islandais qui désigne la même formation, représentent un type mineur de modelé périglaciaire des sols, qui exige pour son développement la présence d'un tapis végétal continu et dense. L'existence de thufur dans les hautes Vosges a été signalée pour la première fois par Rempp, qui en donne aussi une description (2). Il s'agit d'ensembles de buttes, hautes de 15 à 30 cm, de 50 à 120 cm de grand-axe, allongées perpendiculairement à la pente et séparées par des sillons larges de 30 à 100 cm. Le mécanisme de leur genèse restait inconnu.

1. *Localisation des thufur.* — On ne les trouve que sur terrain plat ou pentes très faibles au-delà de la limite de la forêt. Le gel hivernal annuel et prolongé du sol est la condition *sine qua non* de la formation des thufur. Or, le sol ne gèle que rarement à l'étage subalpin européen du fait d'une couverture neigeuse abondante et généralisée. Ceci explique la localisation exclusive des thufur aux crêtes, hauts plateaux, sommets et cols battus par le vent, soit, dans les Vosges à partir de 1270 m d'altitude, aux sommets des ballons et aux ensellements élevés toujours libres de neige.

2. *La mosaïque des sols et de la végétation des thufur.* — Les formations à buttes gazonnées semblent correspondre presque toujours à une mosaïque de deux groupements végétaux. C'est du moins le cas des Vosges et des thufur que j'ai observés dans les Préalpes suisses, en Norvège, et ce qui ressort de quelques descriptions dans la littérature. Les *buttes* vosgiennes sont colonisées par une végétation sous-ligneuse dominée par *Vaccinium myrtillus*, *V. vitis idæa* auxquels se joignent *Anemone alpina* et *Deschampsia flexuosa*. Une sous-strate de grandes muscinées sociales (*Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens*, *Polytrichum juniperinum* et *P. formosum*), parfois accompagnées de lichens (*Cladonia sylvatica*, *rangiferina* et *furcata*, *Cetraria islandica*) s'y observe également. Les dépressions par contre hébergent une végétation purement herbacée surtout graminéenne dominée de manière absolue par *Nardus stricta*.

Les *profils de sols sont* dans les deux cas ceux de Ranker cryptopodzoliques climatiques ([3]), mais avec des différences notables dans l'épaisseur, la composition et les propriétés de la couche humifère, entre les buttes et les sillons. Dans le cas d'un substrat granitique les profils reposent sur une arène dépourvue de pierres, par contre, sur substrat de grauwacke, ces dernières sont très nombreuses à partir de 10-15 cm sous la Nardaie, de 20 à 25 cm sous la Vacciniaie. Une moyenne provisoire de 6-10 mesures nous donne les résultats suivants, concernant les *propriétés physiques du sol :*

	Nardaie des sillons.		Vacciniaie des buttes.	
	Moyenne	Extrêmes	Moyenne	Extrêmes
Porosité capillaire (en volumes % des six premiers centimètres de terre)	54,5	50-59	34	30-41
Macroporosité (en volumes % des six premiers centimètres de terre)	24	22-31	50,5	47-54
Porosité totale (en volumes % des six premiers centimètres de terre)	78,5	76,5-81	84,5	80-88
Teneur en matière organique (% T. S.) à 105°, 0-6 cm...	40,5	35-51	60	50-76
Densité apparente de la terre séchée à 105°, 0-6 cm ...	0,39	0,37-0,40	0,15	0,13-0,17

Les sols de la Nardaie présentent donc une capacité de rétention d'eau 1,5 fois plus élevée que ceux de la Vacciniaie. Par contre, ces derniers sont 1,5 fois plus riches en matière organique. Ces différences sont dues à la végétation. En effet, la Nardaie est productrice d'un humus de type Moder, bien humifié et compact, et son enracinement fasciculé très dense en explique la porosité capillaire élevée. L'humus de la Vacciniaie par contre est très proche du Mor, et en a la forte macroporosité.

3. *Les trois processus de formation des thufur. L'élaboration d'un humus brut de très faible densité* par les *Vaccinium* constitue à elle seule un facteur d'exhaussement des buttes. Mais ce facteur ne saurait suffire à provoquer la formation de buttes élevées. Il faut faire intervenir le gel du sol. En effet, des mosaïques végétales formées par des pelouses à Nard dans lesquelles se trouvent régulièrement dispersées des touffes de Myrtilles ou autres sous-arbrisseaux, sont d'observation courante à l'étage subalpin. Dès qu'une telle mosaïque se trouve, par suite d'enneigement insuffisant, exposée au gel profond du sol, la Nardaie exerce une *contrainte latérale* sur les plages de *Vaccinium*, par suite de sa teneur en eau plus forte. Les gelées interviennent en effet dans les Vosges après de fortes pluies d'automne. Le bombement du sol de la Vacciniaie déjà amorcé par ses propriétés densimétriques s'en trouvera accentué, quoique faiblement. Mais son réseau de rhizomes ligneux perennes en forme de trame-armature maintiendra ce bombement. Si le phénomène se répète chaque hiver, la *végétation enregistrera ainsi peu à peu la sommation de mouvements* qui, pris isolément, sont de faible amplitude. Or, une fois amorcé, le phénomène tendra à s'amplifier : les dépressions à Nard captent de la neige qui fournit de l'eau de fonte; les buttes par contre plus exposées vont geler profondément et, prises dans la contrainte de la Nardaie, gonfler. La réalité

de la contrainte latérale est démontrée entre autres par le fait que sur substrat pierreux (grauwacke) le toit de la couche pierreuse présente des bombements anticlinaux au niveau des buttes.

Le gonflement interne des buttes, 3e mécanisme, semble le plus important. Des coupes effectuées dans les buttes gelées mettent en évidence des ségrégations de glace sous forme de nombreux cristaux de la taille de 2-5 mm, dispersés ou alignés, et de manchons de glace pure entourant les souches ligneuses des Éricacées. Des fragments de buttes prélevés en mars ou avril et abandonnés au dégel au laboratoire laissent échapper de l'eau, leur humidité pouvant dépasser 400 % du poids sec, ce qui correspond à une teneur volumétrique de plus de 70 %, et à une saturation à 80 % de la macroporosité. Les buttes se comportent donc comme de véritables éponges. La sursaturation printanière des buttes par la glace ne se fait pas par remontée d'eau capillaire profonde au fur et à mesure du gel comme on observe dans beaucoup d'autres sols. Le sous-sol est très bien drainé, beaucoup plus pauvre en eau que les parties humiques superficielles et des dosages d'humidité à intervalles réguliers au début de l'hiver montrent la stabilité des teneurs en eau. La sursaturation se fait donc par l'absorption d'eau atmosphérique de pluie, fonte de neige, ou condensation dont est capable la terre des buttes, malgré le gel, grâce à sa très forte macroporosité. La Nardaie par contre, totalement imperméable, garde jusqu'à son dégel une teneur en eau constante correspondant à sa porosité capillaire. L'observation montre que les buttes, plus exposées, restent gelées complètement, sur 40 à 50 cm jusqu'en avril, et 2-3 semaines de plus que les sillons à Nard, un noyau gelé persistant dans les buttes parfois jusqu'en mai. Plusieurs saisons d'observation ont montré l'existence d'un unique cycle annuel de gel et dégel pour les réseaux de thufur, alors que pour la surface du sol le nombre de ces cycles dépasse la centaine. Notre explication milite en faveur d'une formation très lente des buttes vosgiennes. Elle cadre avec l'observation des sols : l'accumulation différentielle d'humus au niveau des buttes a nécessairement demandé des millénaires. Le sommet du Champ du Feu (1100 m, Vosges hercyniennes du Nord) dénudé artificiellement il y a 1000 ans, en apporte une autre preuve. On y observe en effet des réseaux de thufur « en gestation », à buttes peu élevées (5-10 cm) et sillons larges. Il est vrai que l'enneigement y est plus important. Les thufur islandais par contre se forment en quelques décades. La texture lœssoïde du sous-sol, qui permet la remontée d'eau capillaire profonde, y est-elle pour quelque chose ?

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) R. Carbiener, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4136.
(2) G. Rempp, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 682.
(3) R. Carbiener, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 977.

(*Laboratoire de Botanique
de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le développement de l'apothécie chez* Scleroderris fuliginosa *(Fr.) Karst. (Discomycète Inoperculé).* Note (*) de M. **André Bellemère**, présentée par M. Roger Heim.

Les apothécies du *Scleroderris fuliginosa* (Fr.) Karst., petites (1 mm environ), d'un brun verdâtre, à pédicelle trapu et finement duveteuses, naissent en troupes denses sur une plaque stromatique très sombre, érumpant l'écorce de branches mortes de Saule. D'après les échantillons que nous avons récoltés à Samoëns (Haute-Savoie), leur développement comporte sept stades successifs (*fig.* 1 à 7).

Stade 1 (*fig.* 1). — Les plus jeunes ébauches sont des protubérances paraplectenchymateuses sombres, érumpentes, issues d'une grande plaque stromatique noirâtre, assez épaisse, développée sous le liège de l'hôte. Elles mesurent moins de 150 μ de diamètre et 200 μ de haut. Elles comprennent une partie externe (*a*) plus foncée, à parois cellulaires très épaisses et pigmentées, et une partie interne (*b*) plus claire. Dans celle-ci est logée une masse centrale hyaline (*c*), prosenchymateuse, d'environ 50 μ de diamètre, formée d'hyphes étroites et contournées. Ce tissu hyalin contient des hyphes plus éosinophiles, un peu plus grosses, irrégulièrement pelotonnées, à cellules allongées, uninucléées pour la plupart, avec leur noyau souvent en mitose : elles constituent les premiers éléments reconnaissables du sporophyte.

Stade 2 (*fig.* 2). — L'ébauche mesure 200 μ de large et 250 μ de haut. Son aspect d'ensemble reste le même; le toit de tissu sombre est cependant plus important. Le plexus hyalin central, agrandi, comprend désormais une partie supérieure dense, à hyphes contournées, et une partie inférieure au contraire très lâche, renfermant le tissu sporophytique. Celui-ci est formé d'un buisson d'hyphes éosinophiles et sidérophiles, difficilement analysable. Quelques filaments plus ou moins dressés, mais sans anses latérales, s'en échappent vers le haut.

Stade 3 (*fig.* 3). — La forme et les dimensions de l'ébauche ne varient guère, mais dans la partie supérieure de la masse centrale hyaline, les hyphes tendent à s'ordonner verticalement et à constituer une palissade pré-hyméniale (*d*). Celle-ci semble s'accroître latéralement, par transformation du paraplectenchyme environnant.

Stade 4 (*fig.* 4). — Le diamètre de l'ébauche augmente beaucoup et atteint 400 μ. Tandis que la partie supérieure de la région hyaline centrale s'étend en largeur, sa partie inférieure s'étale, s'aminicit et prend la forme d'un ménisque de tissu assez dense, contenant l'appareil sporophytique. Ce ménisque (*e*) est un sous-hyménium; il donne naissance à des paraphyses vraies (*f*), dressées, libres au sommet, mais encore très contournées.

Celles ci s'élèvent entre les filaments de la palissade, encore présents. Sur les marges du ménisque, leur formation est beaucoup plus abondante et leur allongement plus rapide : ainsi se forme et s'accroît l'hyménium.

Stade 5 (*fig.* 5). — L'ébauche s'accroît en hauteur, par la transformation de sa base en un pédicelle distinct, formé d'hyphes à cellules subglobuleuses. Sa tête se déprime au sommet en un ombilic et double sa hauteur sans que son diamètre varie sensiblement. La couche périphérique plus sombre se différencie sur tout le contour de la fructification, et s'achève à l'extérieur en petits groupes d'hyphes, qui donnent à l'apothécie son aspect duveteux, mais n'ont aucune signification morphologique particulière.

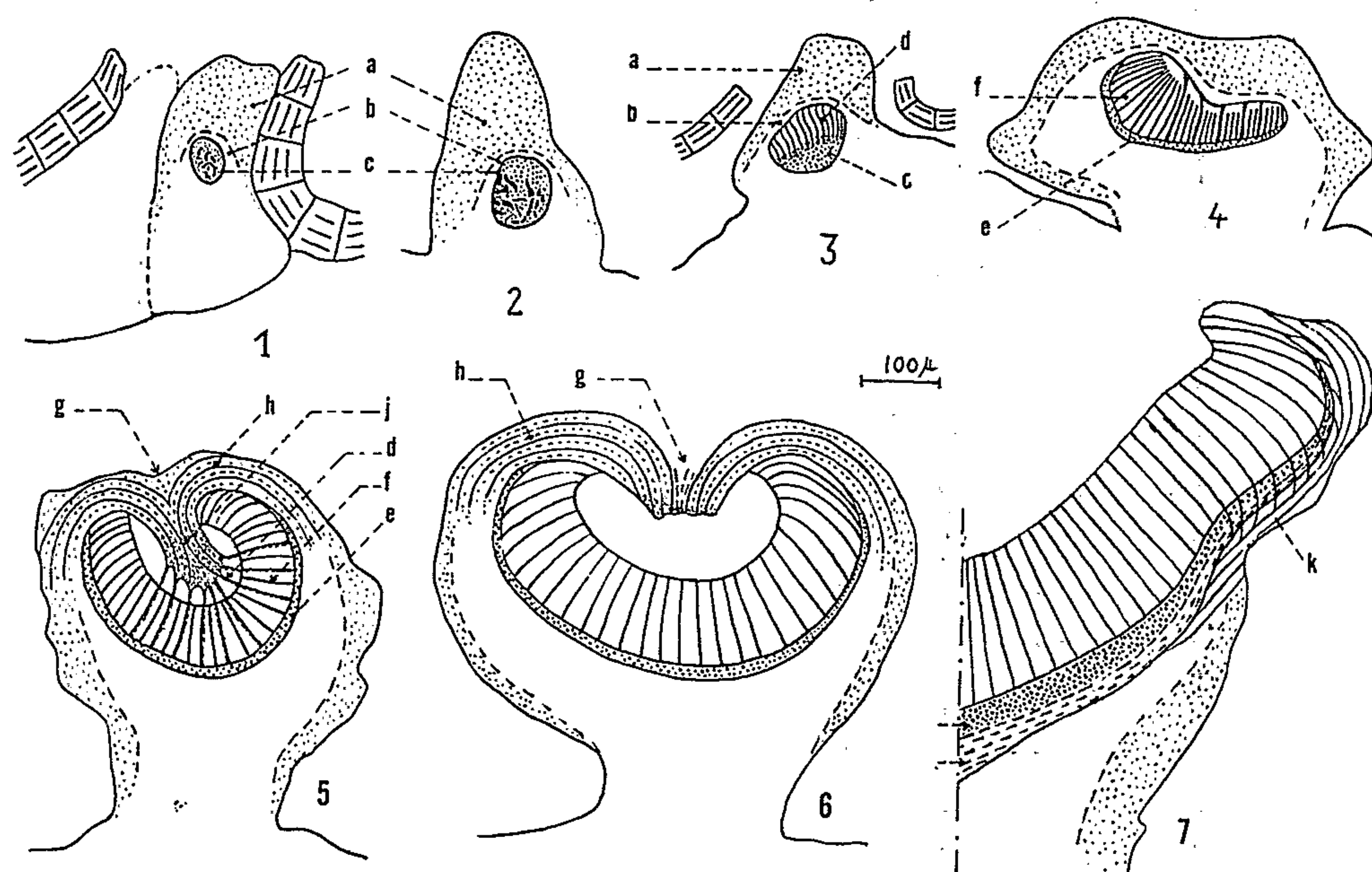


Fig. 1 à 7. — *Scleroderris fuliginosa* (Fr.) Karst. : développement de l'apothécie (*voir* le texte; les asques ont un anneau apical amyloïde).

L'hyménium, considérablement accru, se dispose en une cupule. On y observe quelques jeunes asques, peu nombreux, produits par l'apex d'hyphes ascogènes à anses latérales, situées entre les bases des paraphyses.

Le ménisque sous-hyménial, contenant le reste du sporophyte, comprend désormais deux couches. La couche inférieure est formée de petites cellules; celles du bas, encore sombres, passent insensiblement au plectenchyme fondamental; celles du haut, hyalines et éosinophiles, prennent, à la périphérie, une disposition radiale, et engendrent vers le haut des filaments obliques, dont les bases constituent la couche supérieure, d'aspect lâche. Plus haut, ces filaments buissonnent abondamment en donnant des paraphyses. Du fait de différences entre les vitesses de croissance des diverses régions, l'ombilic apical (*g*) se creuse. Autour, les cellules sombres du cortex se disposent en files tangentielles radiales (*h*). Au-dessous,

ces files plongent dans la cavité apothéciale, où elles forment un pendentif (*j*). Les filaments de la palissade pré-hyméniale sont attachés à ce pendentif, à partir duquel ils constituent un faisceau faiblement divergent vers le bas. Entre eux s'intercalent les paraphyses centrales. Dans la partie périphérique de l'hyménium se forment et se développent très activement de nouvelles paraphyses. Aux dépens du plectenchyme environnant se différencient peut-être aussi de nouveaux filaments pré-hyméniaux, mais le développement des paraphyses produit rapidement leur dislocation.

Stade 6 (*fig.* 6). — Dans le pédicelle un peu accru, les hyphes, toujours sombres, tendent à se disposer en files verticales. La croissance en largeur de la tête de l'apothécie est très active; son diamètre atteint 600 μ. Le faisceau de filaments pré-hyméniaux a disparu au bout du pendentif, qui commence à se dissocier axialement. La cupule hyméniale, agrandie, mais moins profonde, renferme des asques mûrs. La structure d'ensemble du sous-hyménium reste inchangée; toutefois les cellules de sa partie inférieure tendent à s'orienter radialement, et cela jusque dans la région axiale de l'apothécie. L'adjonction accélérée de paraphyses n'est donc plus seulement marginale, mais gagne vers le centre de la fructification.

Stade 7 (*fig.* 7). — Tout d'abord, les lobes du pendentif s'écartent et sont rejetés vers la périphérie, puis l'apothécie continue à augmenter son diamètre, en conservant un contour circulaire. C'est la production d'hyphes radiales (*k*) sur les marges de la partie inférieure du sous-hyménium qui assure cet accroissement. Ces hyphes se disposent en ordre tangentiel et produisent de très nombreuses paraphyses sur leur face interne. Leurs ramifications externes, peu nombreuses, ont des cellules à parois épaisses et pigmentées, comparables à celles du pédicelle. On ne peut préciser si l'apex de ces hyphes tangentielles est une paraphyse ou une hyphe externe sombre. L'apothécie atteint ainsi le stade adulte, et son diamètre peut finalement dépasser 1200 μ.

Les hyphes radiales (*k*) qui assurent la croissance en diamètre de l'apothécie composent l'équivalent d'un parathécium, *sensu* M. A. Letrouit-Galinou [2], et les paraphyses auxquelles elles donnent naissance peuvent donc être qualifiées de paraphyses secondaires parathéciales.

Ce développement peut être utilement comparé à celui des apothécies des Lécanorales, tel que l'ont récemment décrit M. A. Letrouit-Galinou [2], puis D. Ambroise [3] et M. C. Favre [4]. Dans les deux cas, un plexus d'hyphes donne naissance, d'abord à une formation pré-hyméniale, palissadique ou réticulée, qui n'est généralement que transitoire, ensuite au sous-hyménium, et aux paraphyses primaires de l'hyménium, puis à un parathécium, garni de paraphyses secondaires parathéciales; l'appareil ascogonial, puis l'ébauche de l'appareil sporophytique, sont logés dans le plexus; à ses débuts, le développement est angiocarpe. Mais l'angio-

carpie résulte de dispositifs différents : chez les Lécanorales, le plexus se forme dans le thalle, et aussitôt sa partie périphérique se transforme en une enveloppe, dont à la fin la partie tectale s'ouvre ou se disloque; chez le *Scleroderris*, cette enveloppe fait défaut, mais le plexus est constitué par le centre prosenchymateux d'une excroissance paraplectenchymateuse qui, engendrée par un stroma, l'entoure complètement, puis se transforme en un réceptacle pédicellé, tandis que sa partie supérieure s'organise en un système de filaments radiaires; ceux-ci convergent vers un ombilic apical, où se fait finalement la déhiscence. Il resterait à préciser si l'excroissance stromatique du *Scleroderris* est ou non comparable à l'enveloppe des Lécanorales, et quelle valeur morphologique doit être attribuée au système de filaments radiaires qui, à partir du stade 5, en garnit le sommet.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. C. Favre et M. A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1013.

(2) M. A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456.

(3) M. A. Letrouit-Galinou et D. Ambroise, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1576.

(*Laboratoire de Sciences naturelles de l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud* et *Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement des membranes plasmiques lors de la différenciation des parois latérales des vaisseaux (métaxylème de* Cucurbita pepo). Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des rapports étroits s'établissent entre la pellicule ectoplasmique, les vésicules golgiennes et le réticulum endoplasmique, le long des parois latérales jeunes. Des échanges ont lieu probablement dans les deux sens, mais l'excrétion de substances issues des dictyosomes ou du réticulum se produirait plutôt par rupture et désorganisation des membranes plasmiques que par simple anastomose avec la pellicule ectoplasmique.

La différenciation des éléments vasculaires comporte, d'une part, un accroissement de volume de grande ampleur, qui se réalise par l'hydratation des cellules initiales du vaisseau et, d'autre part, des élaborations membranaires secondaires considérables. Ces faits supposent, *a priori*, que la pellicule ectoplasmique des futurs éléments de vaisseaux laisse pénétrer de fortes quantités de liquides, à l'extrême début de la différenciation, puis qu'elle permette le passage en sens inverse des produits d'élaboration qui construiront à son contact la membrane secondaire et ses « ornementations ».

Le microscope électronique montre effectivement que le plasmalemme des cellules vasculaires est très accidenté pendant tout le cours de la différenciation (*fig.* 1 et 2), mais l'interprétation de ses sinuosités est souvent difficile ou impossible par le seul moyen des observations électroniques banales. Toutefois, l'évidence de rapports entre ces sinuosités et les infrastructures du cytoplasme justifie un examen minutieux dont nous résumerons quelques résultats.

La figure 3 montre le cytoplasme latéral d'un jeune élément de vaisseau dont la membrane secondaire commence à s'édifier. On y voit que le réticulum endoplasmique (ou *R. E.*) est beaucoup plus développé que celui de la cellule voisine (cellule de parenchyme vasculaire jeune). Déjà dilaté et très anastomosé, ce *R. E.* comporte des nappes parallèles et très proches de la paroi, qui émettent des sortes de petits becs dirigés vers la pellicule ectoplasmique (flèches). Le cytoplasme renferme d'assez nombreuses vésicules golgiennes *v. g.* dont certaines, surtout les plus petites, paraissent se rendre en majorité au-dessus des épaississements secondaires. Ces faits se retrouvent sur la figure 4, où l'ébauche d'ornementation *o* porte, d'autre part, une intumescence *i* qui s'applique étroitement contre la nappe « pariétale » de *R. E.*, de même que certains « becs » de ce réticulum (flèches) viennent au contact de dépressions de la pellicule ectoplasmique (*voir* aussi *fig.* 11). Au-dessus de chacune de ces dépressions la paroi renferme d'ailleurs une enclave plus claire que le reste de la membrane.

La figure 5 présente une autre ornementation débutante entourée de vésicules analogues aux petites vésicules golgiennes des figures précédentes. La figure 6 suggère plus fortement que ces vésicules, ou bien sont peu à peu incorporées au matériel de la paroi secondaire, ou bien s'en dégagent en pénétrant dans le cytoplasme. Le mécanisme de tels échanges reste mystérieux. On pouvait imaginer, *a priori*, que le passage s'effectue par anastomose entre les membranes plasmiques du *R. E.* ou des vésicules golgiennes et le plasmalemme, mais ces membranes n'ont pas tout à fait la même apparence. La pellicule ectoplasmique est plus épaisse et montre aisément, par la technique utilisée, la structure tripartite bien individualisée, ce qui n'est pas le cas des autres membranes plasmiques en question (*fig.* 5 et 6). Ceci explique qu'on n'observe pas de confluences indiscutables entre la pellicule ectoplasmique et les autres systèmes. Le mécanisme d'échanges reste donc à élucider, aussi bien que le sens de ces échanges.

A côté de ces structures de très petites dimensions, on voit souvent la pellicule ectoplasmique former des poches beaucoup plus grandes, notamment autour des épaississements membranaires (*fig.* 7, *v m.*), en continuité avec une couche claire (*c c*) qui revêt généralement la face interne des membranes en cours d'élaboration. Ces espaces ne dévoilent qu'un réseau fibrillaire très lâche (*fig.* 7, *f*) et, çà et là, quelques tractus d'apparence plus ou moins tubulaire (*fig.* 7 et 8, *tb*). Ces vestiges, ainsi que d'autres,

EXPLICATION DES FIGURES.

Portions de parois latérales et de cytoplasme pariétal d'éléments de vaisseaux de *Cucurbita pepo* (métaxylème d'entrenœuds jeunes) en cours de différenciation. Fixation : OsO_4, par injection dans la cavité médullaire; inclusion : Araldite; contrastant : $KMnO_4$.

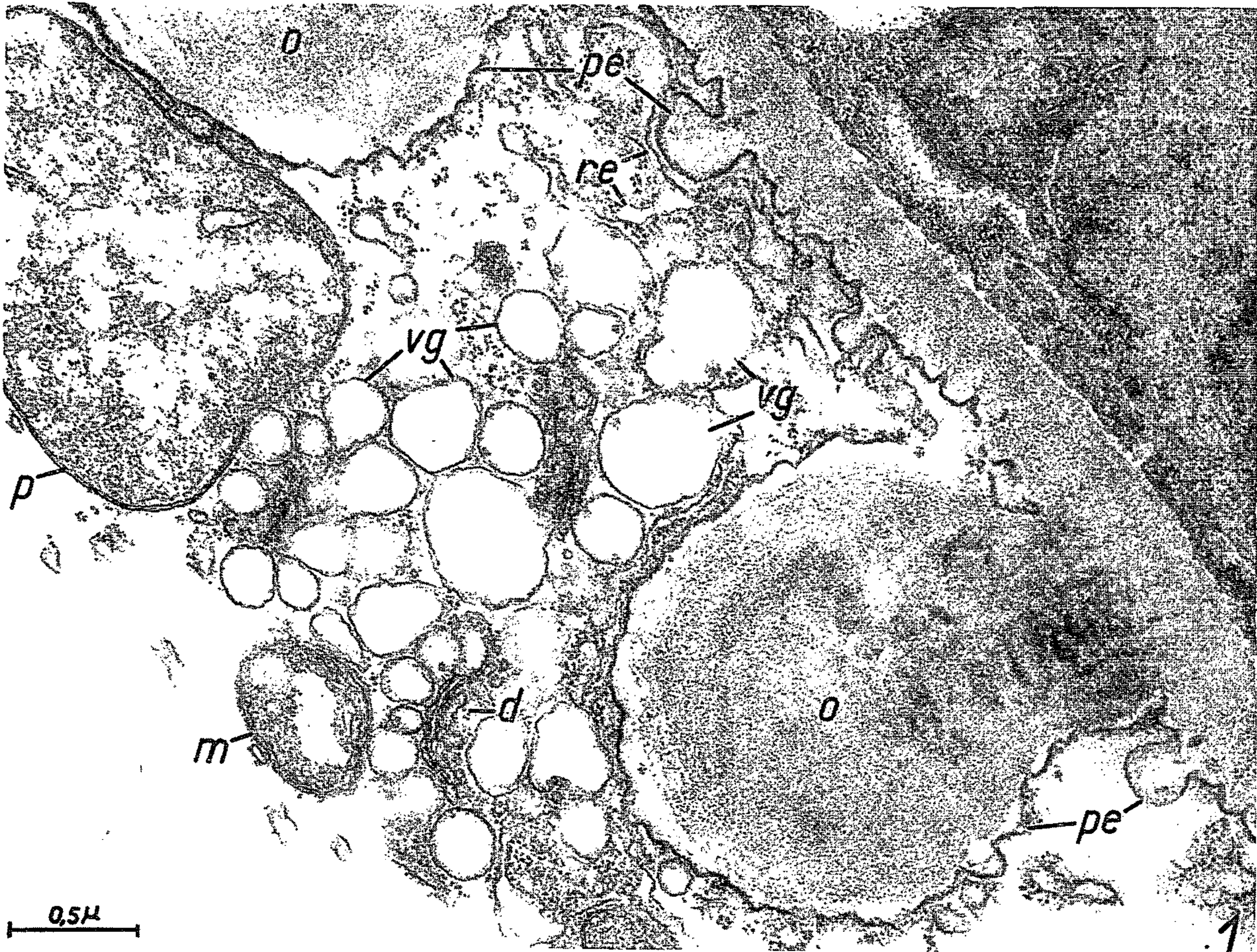
c. c., couche claire à la surface de la paroi latérale; *d*, dictyosomes; *f*, structures fibrillaires lâches dans la couche claire précédente; *h*, fibrilles hyaloplasmiques plus ou moins hélicoïdales, portant les ribosomes « libres »; *m*, mitochondries; *o*, ornementations secondaires de la paroi latérale; *p*, plastes; *pe*, pellicule ectoplasmique; *re*, réticulum endoplasmique; *t*, tonoplaste; *tb*, tractus tubulaires incorporés à la paroi lors de son élaboration; *v*, vacuole centrale; *vg*, vésicules golgiennes; *vm*, vésicules membranaires; *vp*, vésicules prémembranaires.

Fig. 1. — Aspect habituel du cytoplasme pariétal d'un jeune élément de vaisseau : *p. e.* sinueuse, formant des poches à contenu clair; vésicules golgiennes très abondantes. (G × 30 000.)

Fig. 2. — Sinuosités de la *p. e.* à un grandissement suffisant pour montrer la structure tripartite de cette membrane. Les poches ectoplasmiques commencent à créer une zone claire contre la paroi. (G × 65 000.)

Fig. 3. — État très jeune : début d'élaboration des ornementations secondaires. Grand développement du *r. e.*, ramifié et dilaté, envoyant des apophyses vers des dépressions correspondantes de la *p. e.* (flèches). Vésicules golgiennes nombreuses, les plus petites tendant à se grouper auprès des élaborations secondaires. (G × 19 000.)

Fig. 4. — Id. Activité particulière des dictyosomes, se traduisant par la profusion des vésicules golgiennes. Concentration remarquable des plus petites *v. g.* contre l'ébauche d'ornementation *o*. Pointements de *r. e.* vers les reliefs de la pellicule ectoplasmique (flèches); *i* : intumescence en contact avec le *r. e.* (G × 34 000.)


o
pe
re
vg
vg
p
m
d
o
pe
0,5μ
1

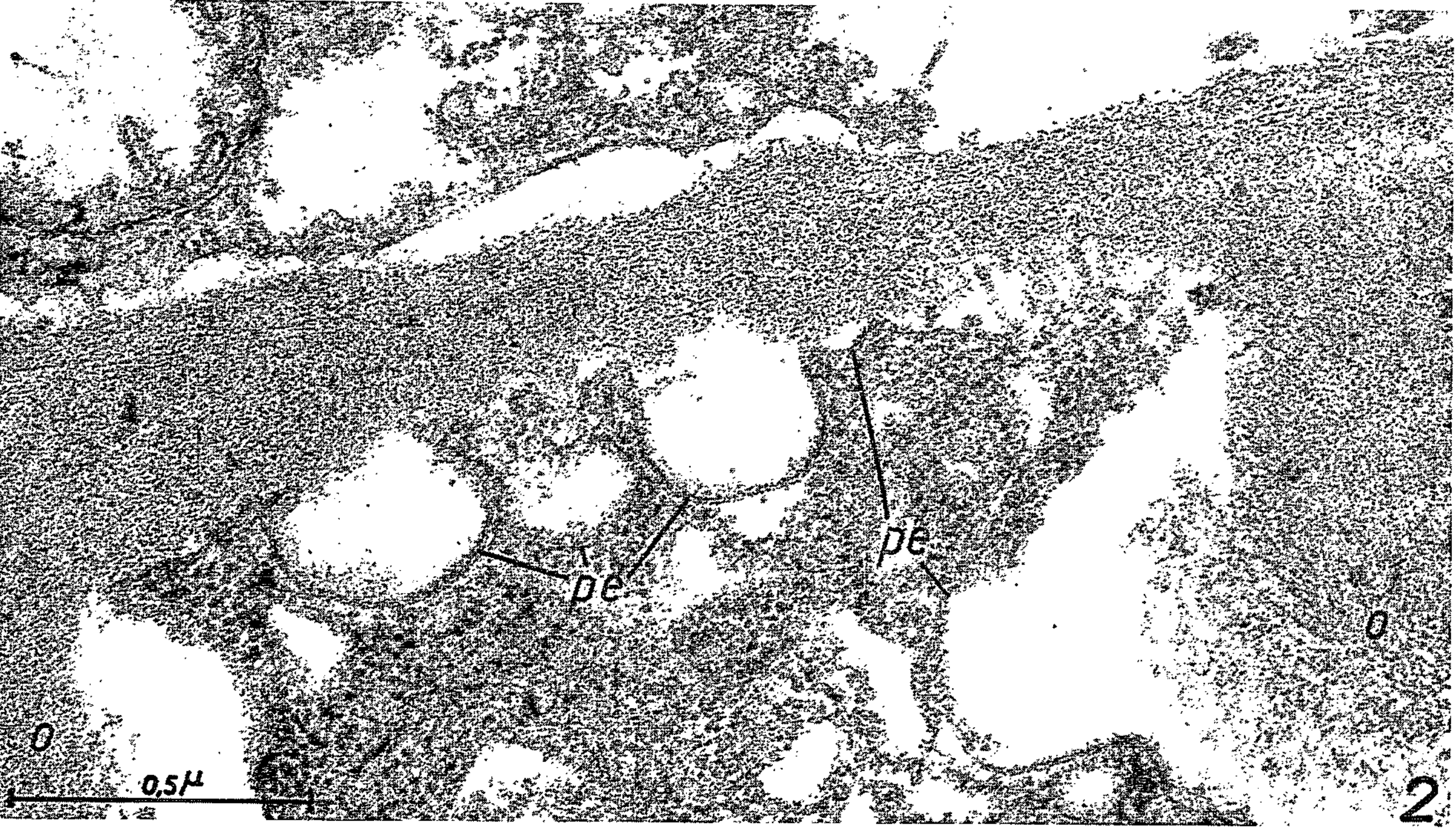
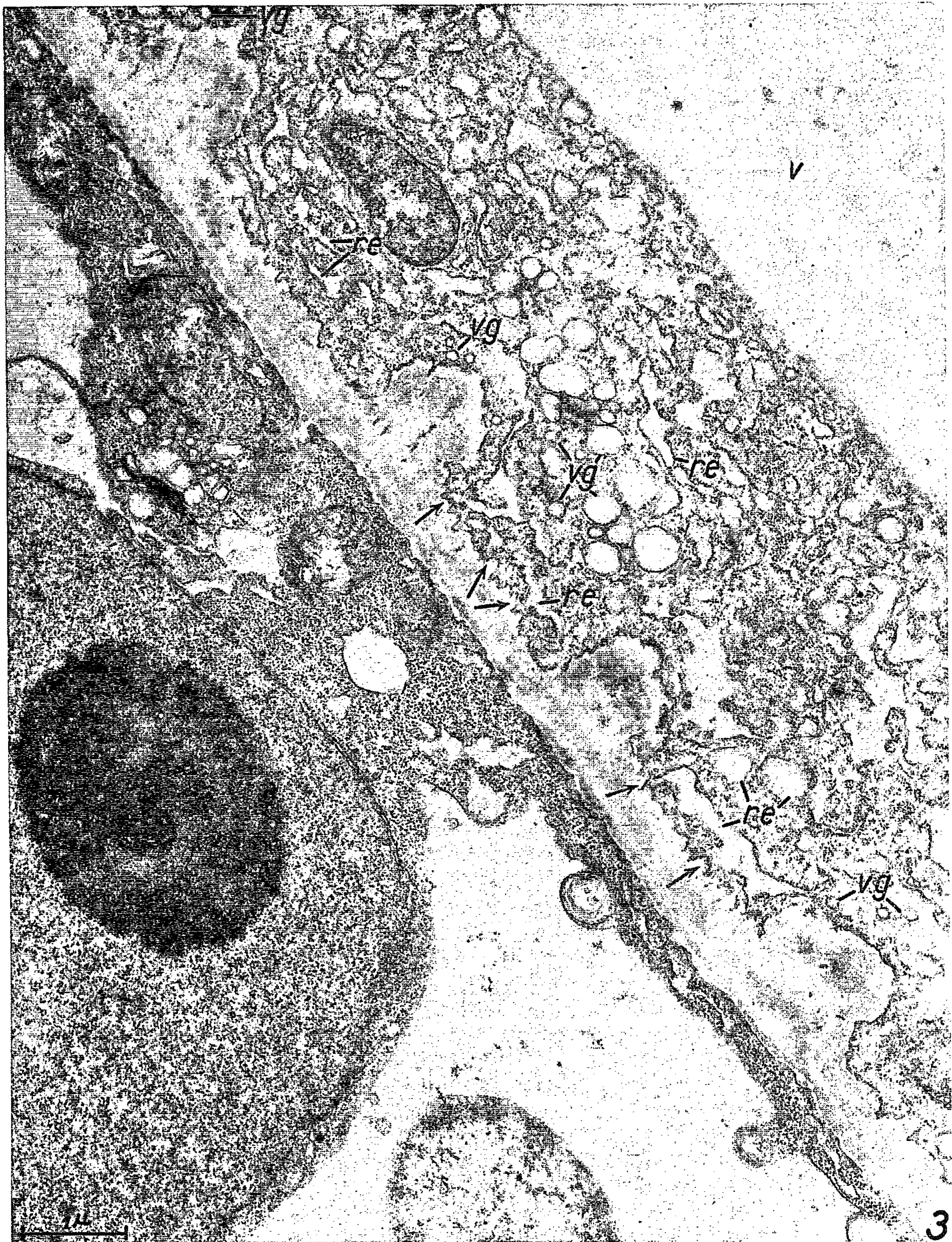
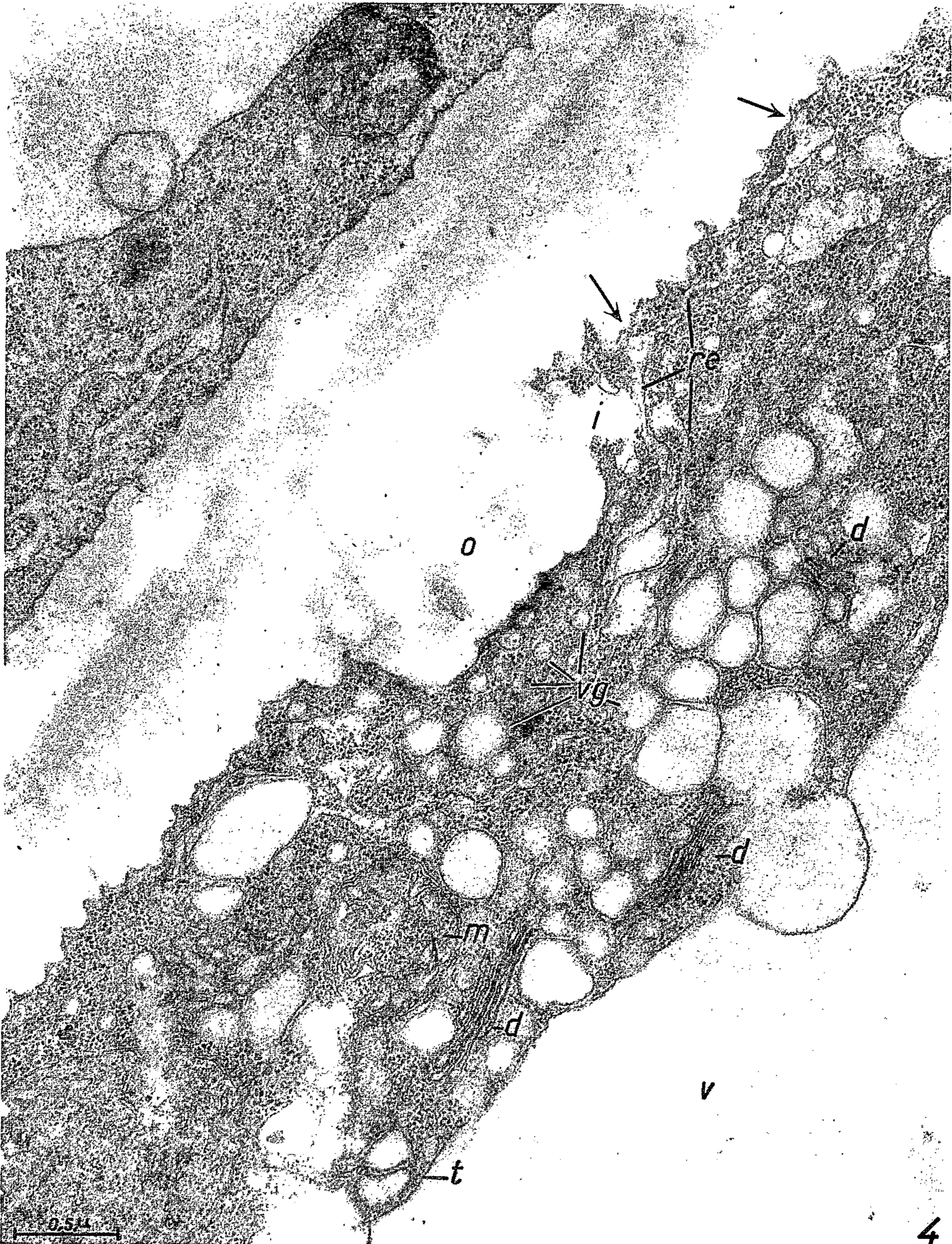
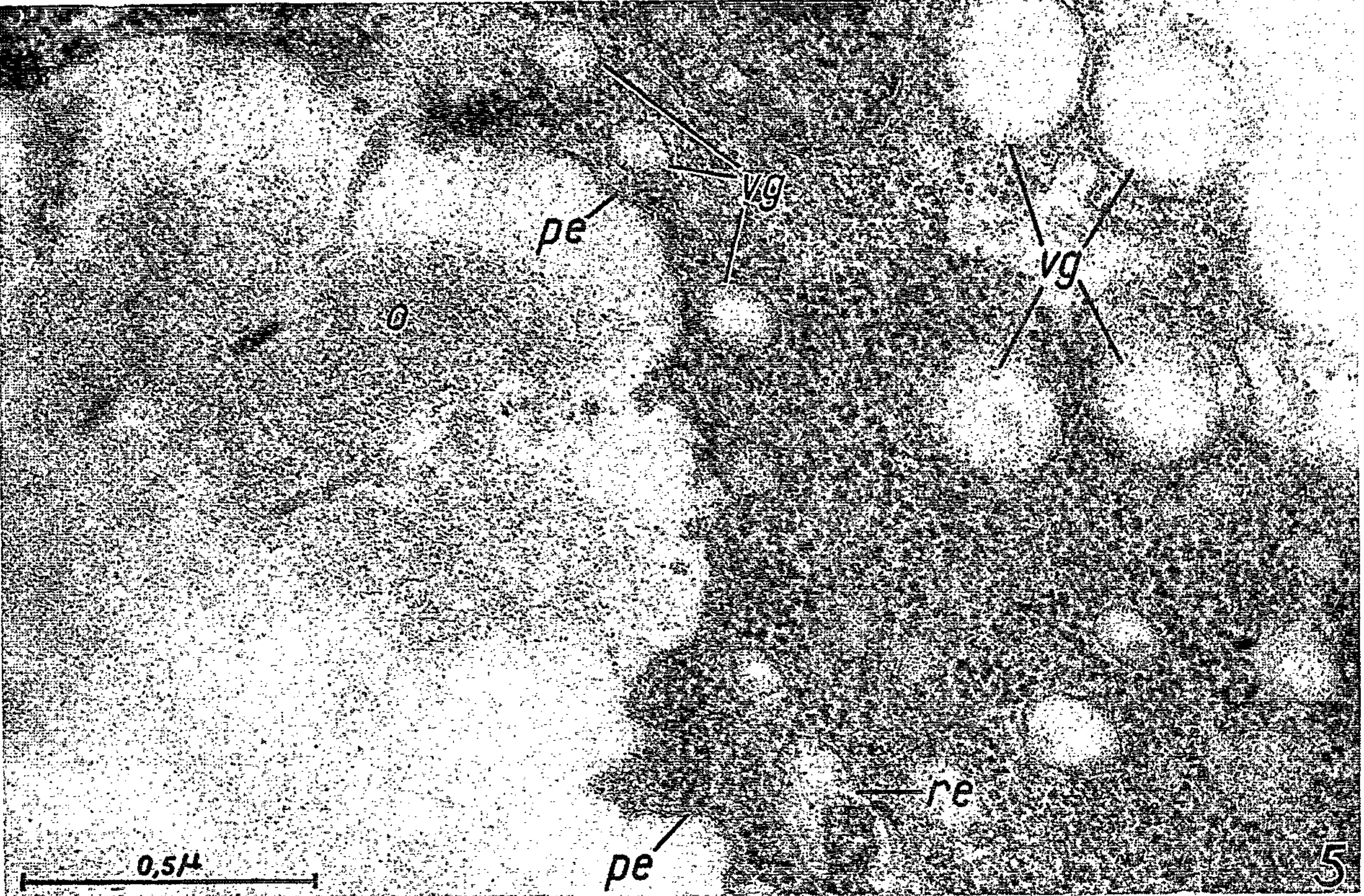
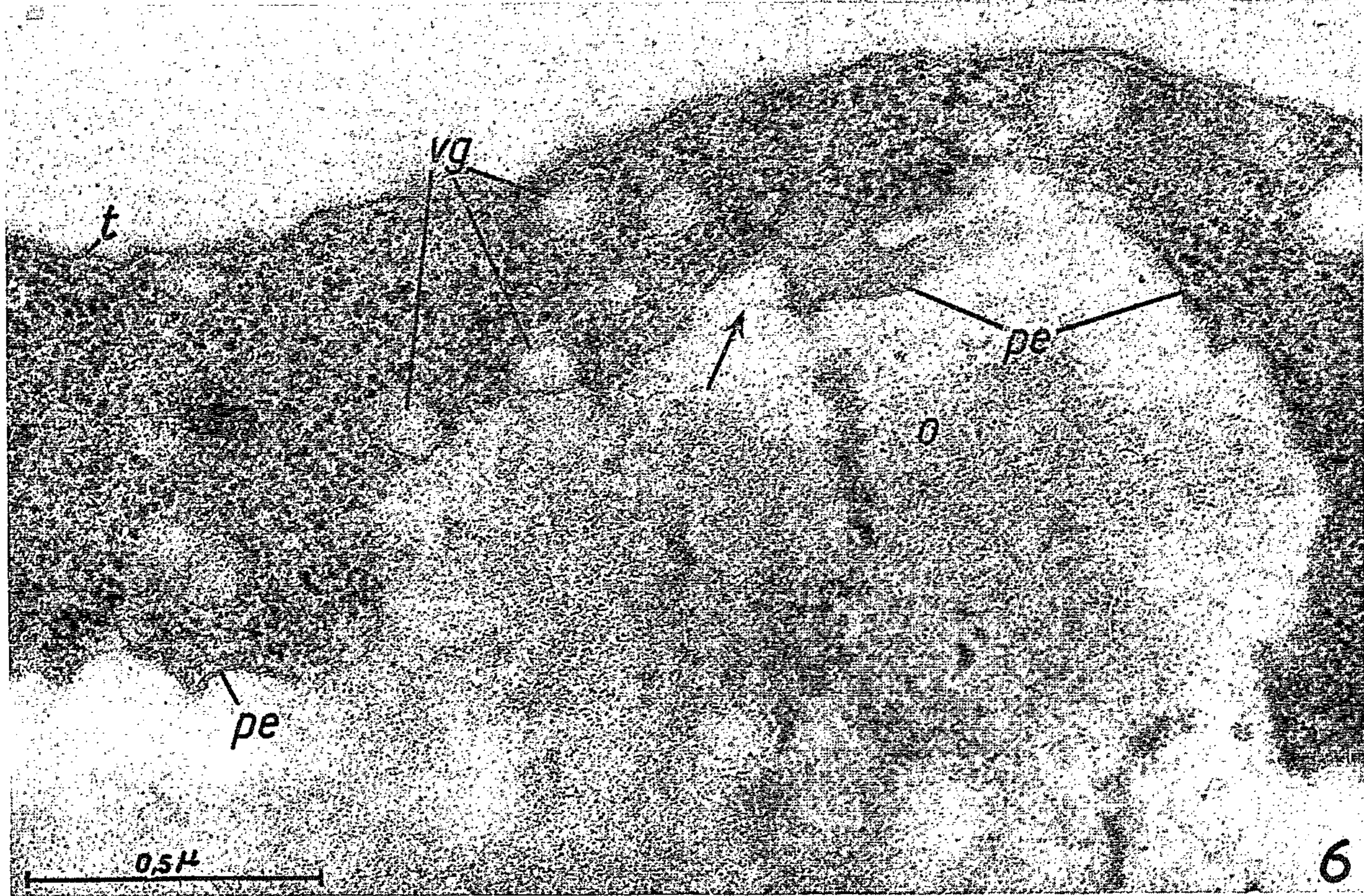

pe
pe
o
o
0,5μ
2

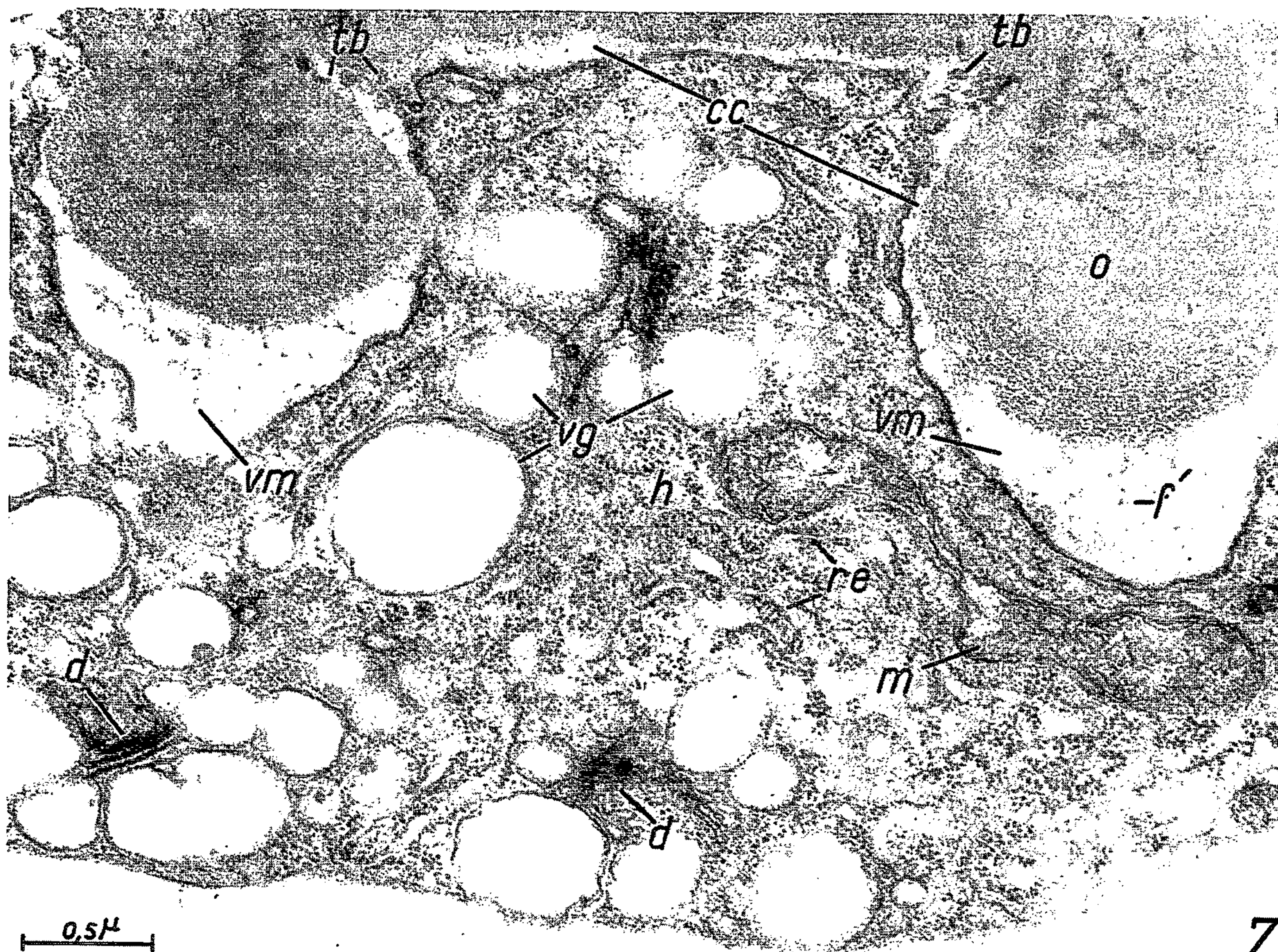
PLANCHE II.

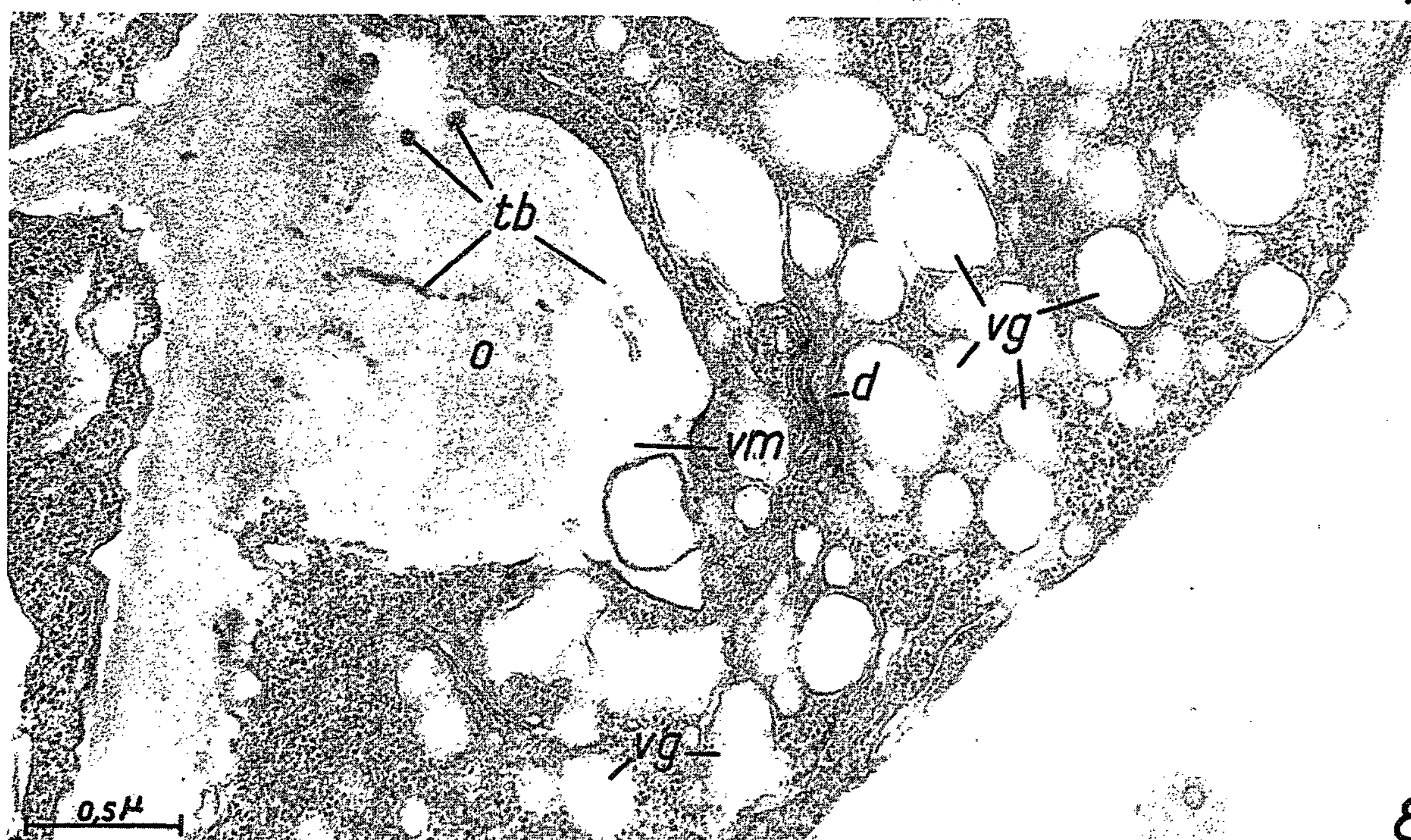


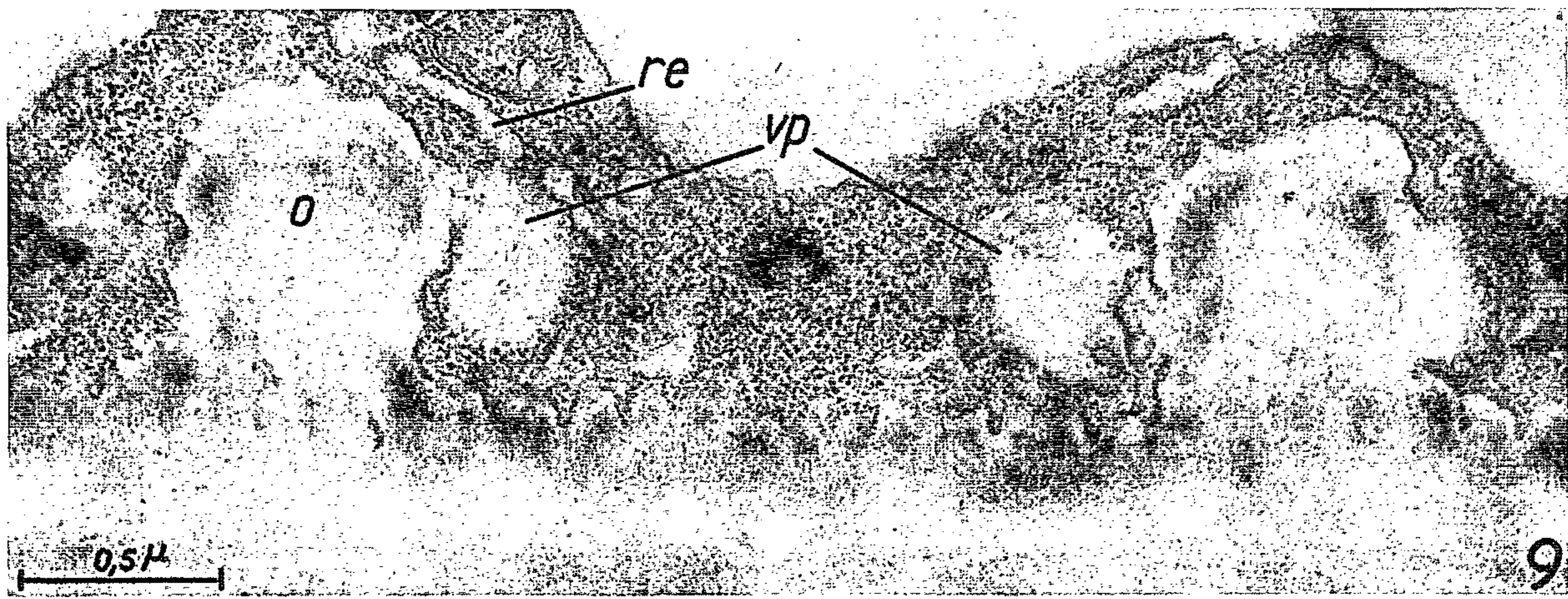

re
i
o
d
vg
d
m
d
v
t
0,5 µ
4

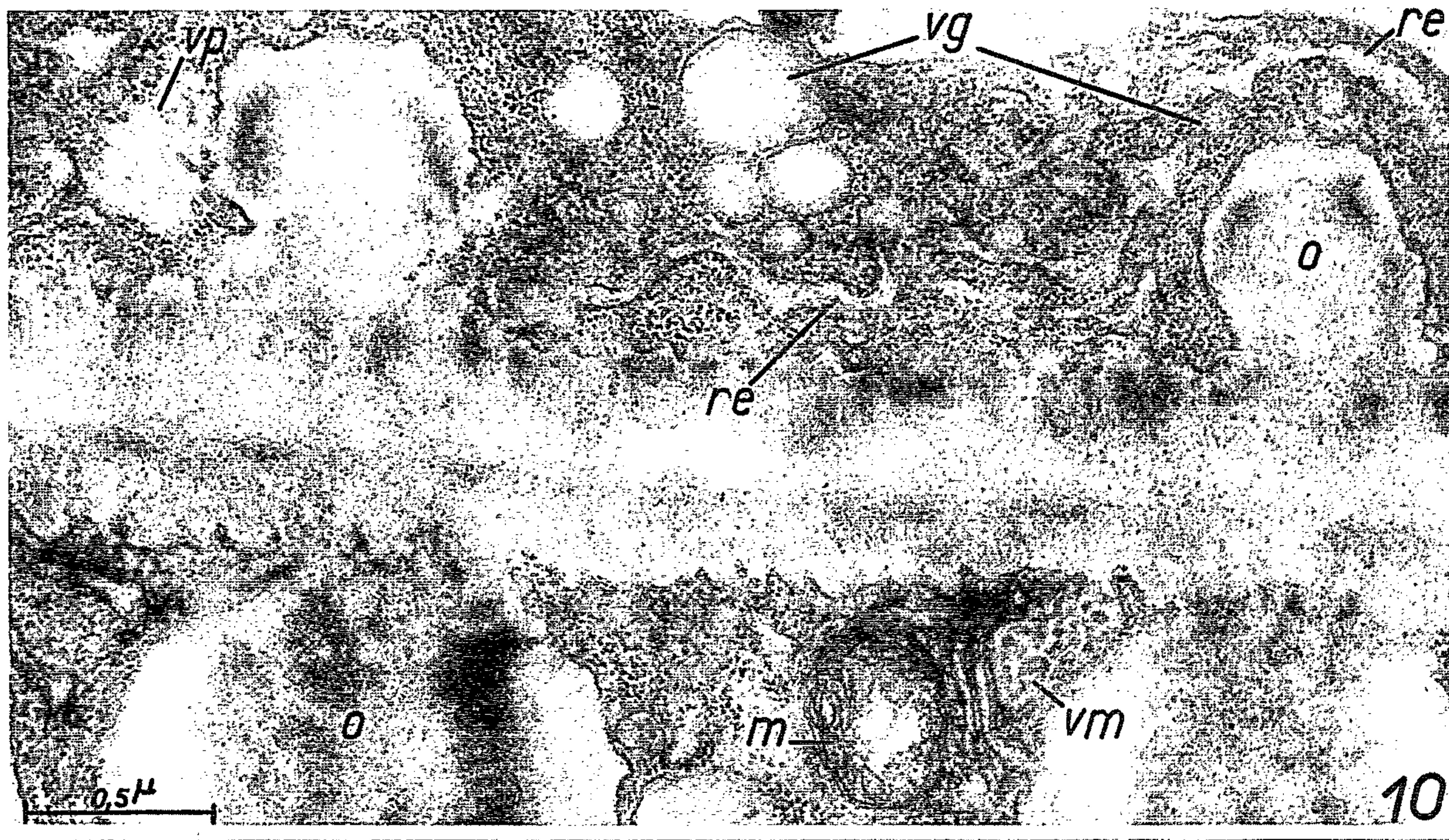

vg
pe
o
vg
re
pe
0,5 μ
5


vg
t
pe
o
pe
0,5 μ
6


tb
tb
cc
o
vg
vm
vm
h
f'
re
m
d
d
0,5μ
7


tb
o
vg
d
vm
vg
0,5μ
8


re
vp
o
0,5 μ
9


vp
vg
re
o
re
o
m
vm
0,5 μ
10

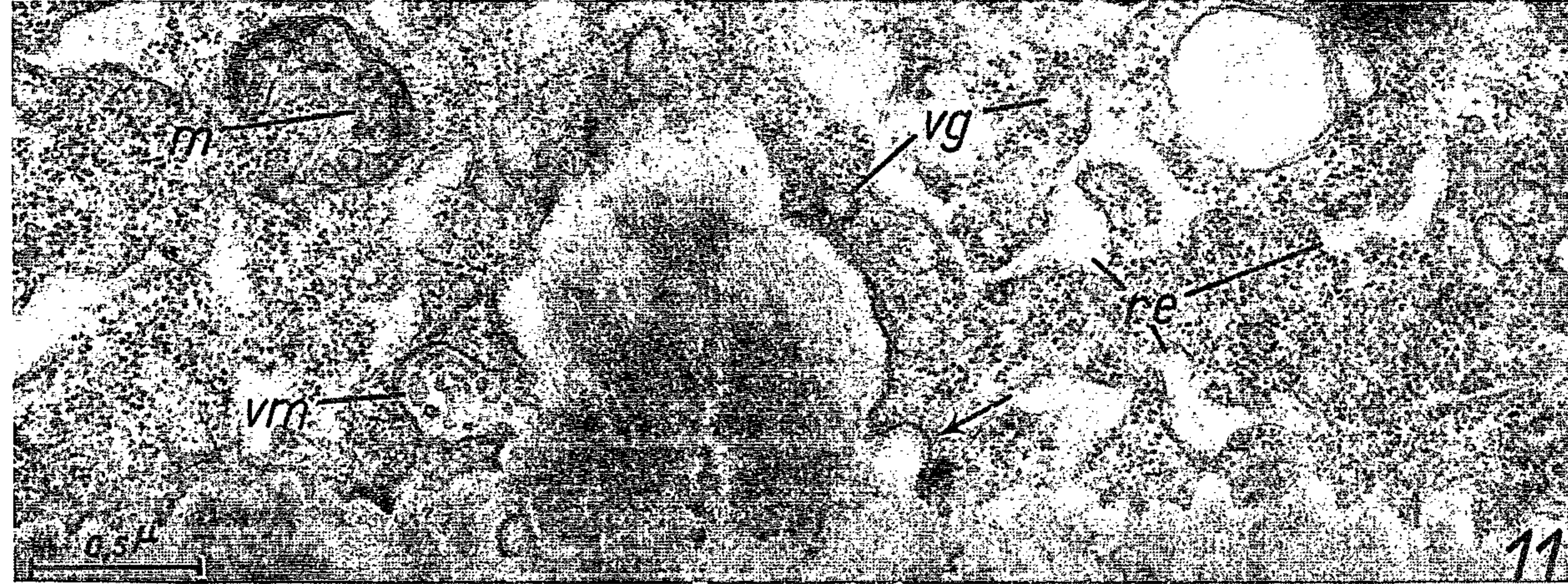

m
vg
re
vm
0,5 μ
11

Fig. 5. — Ébauche d'ornementation secondaire, agrandie pour montrer la structure tripartite de la *p. e.*, différente de la membrane limitante du *r. e.* et des vésicules golgiennes qui se concentrent près de sa surface. (G × 68 000.)

Fig. 6. — Id., figures suggérant l'incorporation des vésicules golgiennes au matériel périphérique de l'ornementation. Toutefois, les gouttelettes qui seraient incorporées (flèche) sont *de suite* enveloppées d'une membrane tripartite identique à la *p. e.* et non à la membrane golgienne. (G × 68 000.)

Fig. 7. — Formation de la *couche claire* tapissant la paroi, et de « vésicules membranaires » contre les ornementations en cours de développement. Ces vésicules renferment un léger réseau fibrillaire. (G × 32 000.)

Fig. 8. — Enveloppement, par la *p. e.*, de structures cytoplasmiques dont les vestiges forment des tractus tubulaires *tb*, soit dans la vésicule membranaire ainsi agrandie, soit déjà incorporés dans la paroi. (G × 34 000.)

Fig. 9. — Ruptures de la *p. e.* au contact de poches cytoplasmiques claires *vp* interprétées comme des vésicules renfermant des substances prémembranaires, et probablement issues du *r. e.* (G × 41 000.)

Fig. 10. — Id. En outre, dans l'élément inférieur, contre la membrane primaire, se trouve une vésicule *vm*, parsemée de tractus tubulaires et contournés. (G × 41000.)

Fig. 11. — Jeune ornementation portant, d'une part, une vésicule *vm* analogue à celle de la figure 10 et, d'autre part, un mamelon clair dont les dimensions suggèrent l'incorporation récente d'une vésicule golgienne analogue à celles qui se trouvent dans le voisinage (flèche). (G × 41000.)

semblables, mais *déjà inclus* dans la membrane secondaire (*fig.* 8, *tb*) suggèrent que la couche pariétale claire est un lieu d'accumulation de produits prémembranaires, élaborés dans le cytoplasme, probablement solubles et non conservés, auxquels se mêlent des structures d'origine cytoplasmique. L'incorporation de telles enclaves cytoplasmiques dans l'espace membranaire suppose, comme précédemment, des mécanismes encore très obscurs. D'après des figures maintes fois observées, la pellicule ectoplasmique se rompt, souvent en plusieurs points, au contact de poches cytoplasmiques qui semblent dériver du *R. E.* et la paroi qui limite ces poches paraît se désintégrer simultanément (*fig.* 9 et 10, *vp*). Le plasmalemme qui limite les vésicules membranaires peut d'ailleurs être très sinueux et circonvenir les vésicules cytoplasmiques membranaires avant leur incorporation (*fig.* 8).

Une nouvelle pellicule ectoplasmique se reformerait ensuite autour de la poche cytoplasmique et des vestiges de structure qui l'entouraient, raccordant les lèvres de la précédente rupture.

Il est vraisemblable que l'incorporation des vésicules golgiennes dans la paroi vasculaire, suggérée par les figures 3 à 6, se produit de manière analogue, par rupture du plasmalemme, puis enveloppement, plutôt que par anastomose.

D'autre part, il est probable que les invaginations fréquentes de la pellicule ectoplasmique représentent parfois des processus de pinocytose, comme dans les autres types de cellules.

Enfin, contre la membrane primaire et à la base des ornementations, la pellicule ectoplasmique forme souvent des poches meublées de vésicules ou de tubules (*fig.* 10 et 11, *vm*) qui rappellent, à leur origine, les structures *tb* des figures 7 et 8, mais deviennent plus abondantes que celles des parties distales des ornementations (*vm* des figures 7 et 8). Ces structures ne sont pas particulières aux vaisseaux ([1]) et seront étudiées ultérieurement.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) *Voir* L. Genevès, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3049.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Biosynthèse des stéroïdes dans les cultures de tissus végétaux. Mise en évidence de stérols dans les cultures de tissus de Tabac et remarques sur leur biosynthèse.* Note (*) de MM. **Pierre Benveniste, Léon Hirth** et **Guy Ourisson**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

La présence de stéroïdes est démontrée dans les cultures de tissus de Tabac anergiés. Des incorporations d'acétate-1-^{14}C sont entreprises en vue de l'étude de la biosynthèse de ces stérols. Outre les stérols identifiés un certain nombre de produits sont aussi mis en évidence.

Les plantes supérieures constituent un matériel plus difficile à utiliser que les animaux, par exemple, pour l'étude de la biosynthèse des stéroïdes. C'est pourquoi cette dernière n'a suscité dans le cas des plantes qu'un nombre restreint de travaux [1].

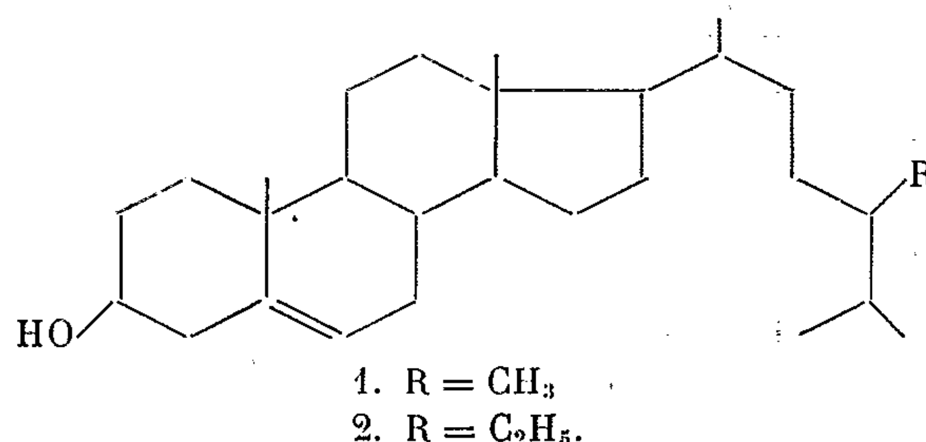
Pour élucider certains des aspects de cette biosynthèse, nous employons les tissus végétaux cultivés *in vitro* : ces tissus constituent un matériel utilisable en permanence au cours de l'année, et se prêtent bien aux études d'incorporation de précurseurs radioactifs. La difficulté relative de la technique de culture des tissus végétaux explique sans doute que peu de recherches de ce genre aient jusqu'ici été effectuées [2]. Il importe cependant de remarquer d'emblée que les tissus de plantes cultivés *in vitro* risquent dans certains cas de représenter un matériel original, éventuellement différent de la plante mère par certains aspects de son métabolisme, surtout s'il s'agit de cultures anergiées.

Nous démontrons dans cette première Note la formation active de « phytostérols » dans les cultures de tissus de Tabac.

Identification de phytostérols dans les cultures de tissus de Tabac. — Les cultures de tissus anergiés de *Nicotiana tabacum* ont été réalisées dans des conditions décrites par ailleurs [3]. Les tissus lyophilisés sont pulvérisés, et extraits à l'éther de pétrole au soxhlet. L'extrait brut est saponifié par la potasse éthanolique, et l'insaponifiable est chromatographié sur colonne de silice, dans des conditions permettant l'isolement des stérols. L'extraction de 100 g de tissus secs, obtenus à partir de cultures de six semaines environ, donne ainsi 150 mg d'un mélange de « phytostérols », F 140°, $[\alpha]_D$ — 37°, inséparables par chromatographie sur colonne ou sur couche mince. Le mélange d'acétates correspondants (F 136°) n'est pas non plus séparable; il est hydrogénable (1,2 équiv.) en un mélange d'acétates, F 131-133°.

Le spectre de masse des acétates hydrogénés, réalisé par P. E. Audier (I. C. S. N., Gif-sur-Yvette), indique la présence de deux constituants stéroliques en C_{28} et C_{29}, respectivement méthylé et éthylé dans la chaîne

latérale (ergostanol et stigmastanol). Le spectre de masse des acétates avant hydrogénation indique la présence, dans le mélange initial, d'un stérol $C_{28}H_{48}O$ (campestérol-1 ?), d'un stérol $C_{29}H_{50}O$ (β-sitostérol-2 ?), et d'un stérol $C_{29}H_{48}O$. La chromatographie en phase gazeuse des acétates avant et après hydrogénation, réalisée par le Docteur B. Highet (N. I. H., Bethesda, Md.), confirme la présence de quantités à peu près équivalentes de campestérol et de β-sitostérol, et celle d'un stérol en C_{29} (environ 25 %), mais ne permet pas d'identifier ce dernier stérol de façon définitive; il peut s'agir de stigmastérol, de fucostérol ou de sargastérol, et nous espérons pouvoir ultérieurement préciser ce point, pour l'instant mineur.



1. $R = CH_3$
2. $R = C_2H_5$.

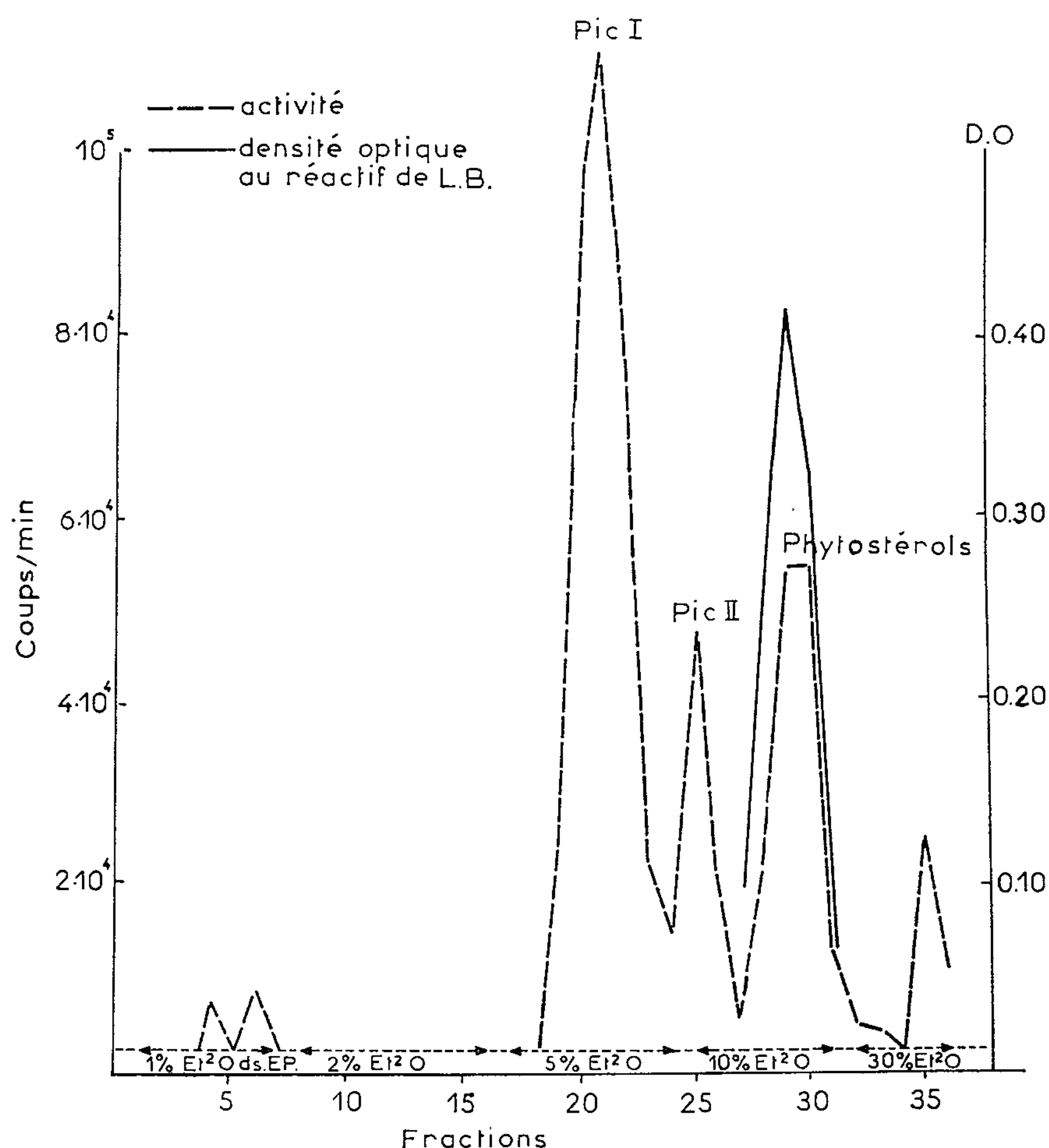
Utilisation des radioéléments pour l'étude de la biosynthèse des phytostérols. — Les incorporations d'acétate-1-^{14}C sont effectuées en prélevant les cultures (environ 0,8 g de poids sec) et en les maintenant pendant la durée choisie dans un milieu liquide ([4]) contenant l'acétate marqué; après lavage de la masse tissulaire et lyophilisation, le matériel anhydre pulvérulent est extrait selon le mode opératoire esquissé ci-dessus. L'activité de chaque fraction chromatographique est déterminée par un compteur Nuclear Chicago, et d'autre part, la concentration de chaque fraction en stérols est déterminée par la technique de Moore et Baumann ([5]) utilisant la réaction de Liebermann-Burchard. Sur chacune des fractions, nous contrôlons la pureté radiochimique des produits mis en évidence par les courbes d'activité, au moyen de chromatographie sur couche mince réalisées avec un témoin non radioactif, et révélées par les procédés conventionnels et par autoradiographie.

Le marquage de la fraction stérolique est notable après 4 h, environ 80 % de l'activité introduite est alors absorbée par la culture et 0,2 % dans les stérols.

La figure 1 rapporte les résultats obtenus au cours d'un marquage de 12 h (nous avons vérifié la reproductibilité des résultats). Les fractions correspondant au pic III renferment uniquement les phytostérols décrits ci-dessus, d'après leur comportement en chromatographie sur couche mince (révélation par l'acide sulfurique et par autoradiographie donnant une seule tache identique à celle donnée par les phytostérols précédemment isolés).

Les pics I et II peuvent représenter des intermédiaires dans la biosynthèse des phytostérols d'autant plus qu'ils apparaissent encore plus nettement au cours d'un marquage à l'acide mévalonique-2 ^{14}C. Ils ont fait l'objet d'études qui seront rapportées dans une prochaine Note.

On a montré récemment que la ramification en C_{24} de la chaîne latérale des phytostérols dérive de la méthionine ([6]). Effectivement une incor-



poration de méthionine CH_3-^{14}C conduit au marquage des produits contenus dans les pics I, II et III. Nous discuterons ultérieurement la signification de ce résultat pour les pics I et II; en ce qui concerne le pic III, ce marquage est en accord avec l'identification des phytostérols.

Discussion. — Les résultats décrits permettent dès maintenant les conclusions suivantes :

a. Les cultures de tissus de Tabac sont relativement riches en phytostérols et la biosynthèse de ceux-ci est très active. Ce résultat est à opposer à la disparition, ou à la grande diminution ([7]) de leur faculté de produire la nicotine par exemple. Il est à noter que l'isolement de ces phytostérols

est facilité par la faible teneur des tissus, dans nos conditions de culture, en chlorophylle et en caroténoïdes.

b. La reproductibilité des résultats d'isolement et d'incorporation est excellente, ce qui rend ce matériel d'étude particulièrement attrayant.

c. La mise en évidence de pics marqués, chromatographiquement proches des phytostérols permet de penser que les produits correspondants sont proches biogénétiquement et structuralement de ces phytostérols. Ce point a été vérifié et sera discuté dans une prochaine publication.

Nous projetons d'utiliser les cultures de tissus de Tabac et d'autres plantes pour l'étude des problèmes métaboliques qu'elles doivent permettre d'aborder très favorablement.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) Pour l'ensemble des travaux concernant la biosynthèse des stéroïdes végétaux, *cf.* E. Heftmann, *Ann. Rev. Plant Phys.*, 14, 1963, p. 225.

(2) T. W. Goodwin et B. L. Williams, *Biochem. J.*, 85, 1962, p. 12.

(3) L. Hirth, *Thèse*, Paris, 1958.

(4) L. Hirth, R. Engler et M. Milot, *Ann. de la Nutrition et de l'Alimentation*, 17, B, 1963, p. 291.

(5) P. R. Moore et C. A. Baumann, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 615.

(6) S. Bader et D. Arigoni, *Proc. Chem. Soc.*, 16, 1964.

(7) T. Speake, *Nature*, 201, n° 4919, 1964, p. 614.

(Laboratoire des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires du C.N.R.S., Strasbourg-Cronenbourg.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'activité de l'α-galactosidase au cours de l'incubation d'axes et de cotylédons excisés de* Phaseolus vulgaris. Note (*) de Mme **Denise Lechevallier**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'activité de l'α-galactosidase augmente au cours de l'incubation de cotylédons séparés de l'axe de la plantule dès le 2e jour, par rapport aux cotylédons non excisés. Cet accroissement est lié en particulier au degré d'hydratation des tissus. Le chloramphénicol à la concentration de 5 mg/ml ne permet pas ici de prouver la synthèse des protéines enzymatiques.

Dans une Note précédente, nous avons constaté que l'activité de l'α-galactosidase d'une semence de Haricot augmente au cours de la germination à l'obscurité, principalement dans les parties axiales (tigelle, gemmule, radicule) (1). Au cours du présent travail, nous rechercherons l'influence mutuelle des cotylédons et des axes sur cet accroissement de l'activité α-galactosidasique. Pour cela, nous avons comparé les activités enzymatiques des organes d'une plantule entière (témoin) avec les mêmes organes d'une plantule dont l'axe a été séparé des cotylédons un, deux ou trois jours après le début de la germination.

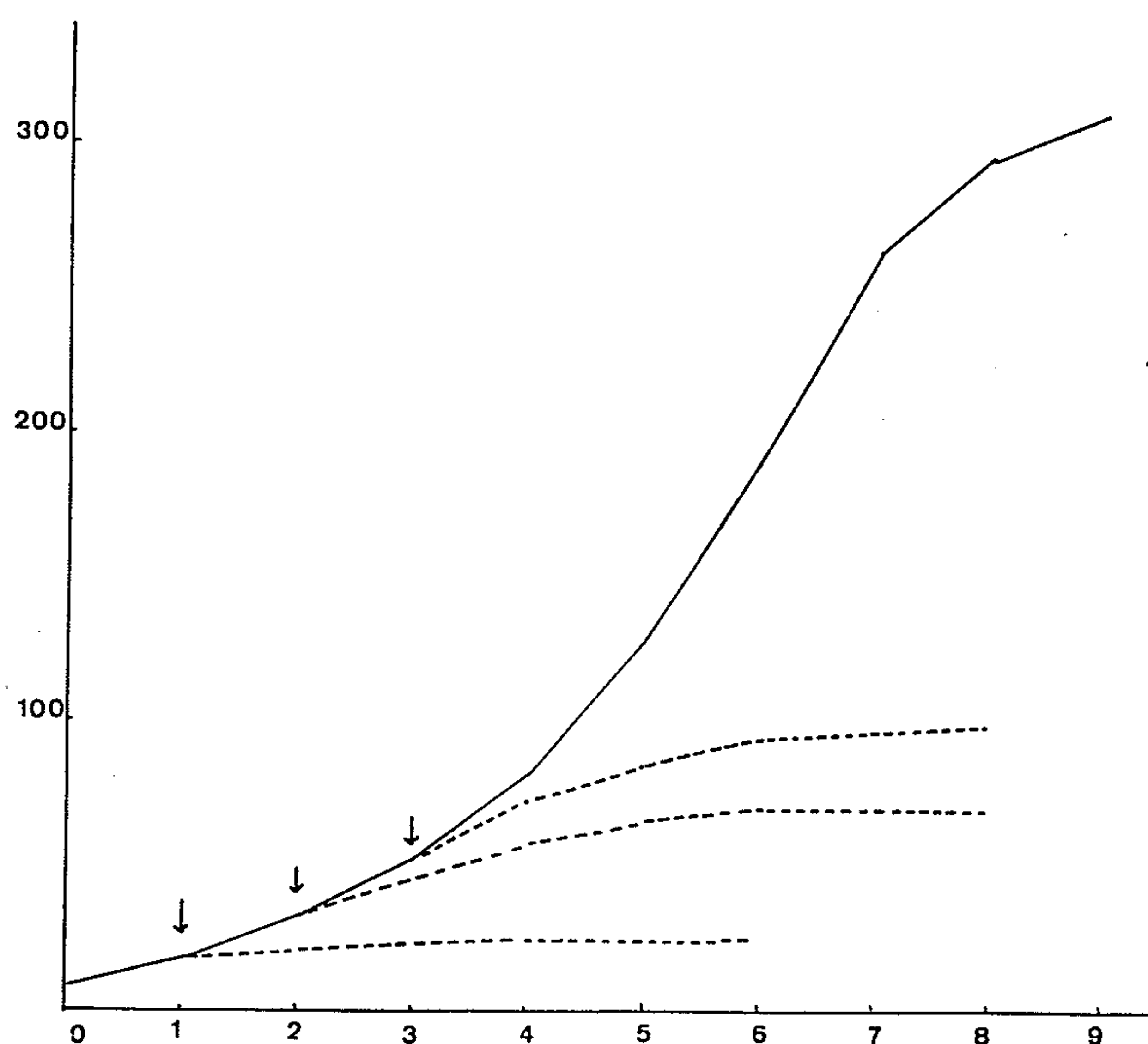
Technique. — Les Haricots sont mis à germer à l'obscurité, à 25°, sur papier filtre imbibé d'eau distillée. Au moment désiré, les cotylédons sont excisés et mis à incuber, soit en atmosphère saturée d'eau, soit en atmosphère déshydratée (présence de Cl_2Ca); les axes sont laissés sur eau distillée.

L'activité hydrolytique de l'enzyme a été déterminée comme dans nos travaux précédents, par évaluation du nombre de micromoles de phénol libérées par hydrolyse du substrat : le phényl α-D-galactoside.

Influence de la séparation axe-cotylédon. — *a. Sur l'activité des axes.* — Les témoins (axes des plantules entières) montrent un accroissement accusé de l'activité qui se poursuit jusqu'à la fin de la germination. Par contre, chez les axes privés de leurs cotylédons, on observe une augmentation beaucoup plus faible de cette activité. La différence avec les témoins est d'autant plus grande que le moment de l'excision est plus précoce (graphique I). Dans ce cas, il apparaît de plus que ce faible accroissement a lieu dans les premières 48 h qui suivent la séparation axe-cotylédon. Au-delà de ce temps, l'activité demeure généralement stable.

b. Sur l'activité des cotylédons. — Dans les cotylédons des plantules témoins, l'activité augmente jusqu'au 9e jour, puis s'abaisse progressivement jusqu'à la fin de la germination.

Chez les cotylédons séparés des plantules, l'activité est plus accusée et se manifeste très nettement dès l'excision; par la suite, contrairement aux témoins, une diminution de l'activité n'est pas observée. Chez ces derniers,



Graphique I. — Effet de l'excision des cotylédons sur la variation de l'activité α-galactosidasique d'un axe.

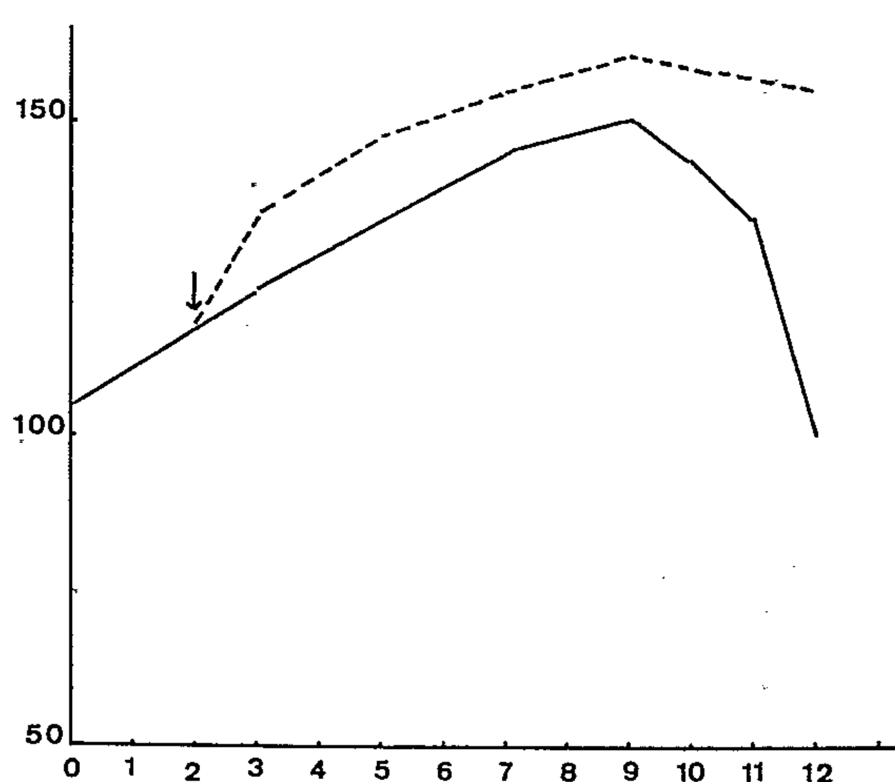
En abscisse : durée de la germination en jours.

En ordonnée : micromoles de phénol libérées en 18 h par hydrolyse de l'α-D-phényl-galactoside, par un axe.

——— Témoin.

--------- Axe isolé.

↓ Moment de l'excision.



Graphique II. — Effet de l'ablation de l'axe sur la variation de l'activité α-galactosidasique d'un cotylédon.

En abscisse : durée de la germination en jours.

En ordonnée : micromoles de phénol libérées en 18 h par hydrolyse de l'α-D-phényl-galactoside.

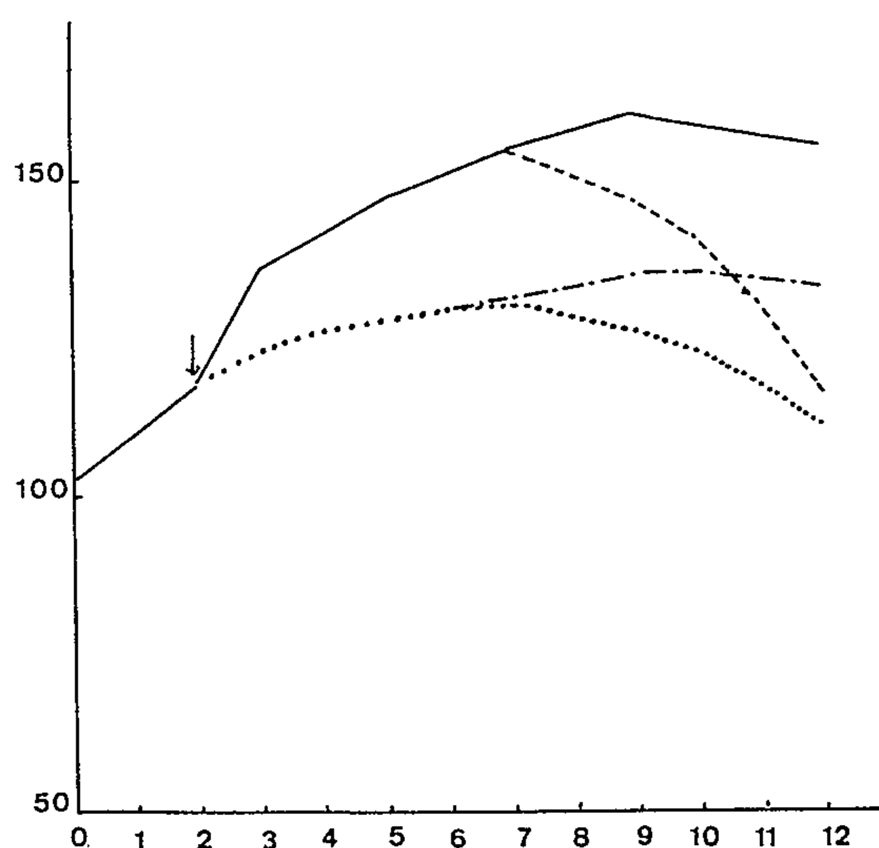
——— Témoin.

--------- Cotylédon excisé.

↓ Moment de l'excision.

le maintien de l'activité peut s'expliquer par la grande quantité de métabolites restée à la disposition des cotylédons, l'excision arrêtant le transport des substances cotylédonaires vers l'axe (graphique II).

INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS SUR L'ACTIVITÉ DE L'α-GALACTOSIDASE DES AXES ET DES COTYLÉDONS EXCISÉS. — *a. Influence du milieu de culture.* — Le faible accroissement de l'activité de l'α-galactosidase constaté dans les axes des plantules excisées semble provenir de la suppression de l'apport cotylédonaire. Pour essayer de le remplacer, nous avons cultivé des axes excisés sur un mélange d'acides aminés et de glucose, et sur un broyat de cotylédons. Dans les conditions de l'expérience, aucune augmentation d'activité n'est décelable.



Graphique III. — Variation de l'activité α galactosidasique des cotylédons excisés en fonction de l'hydratation du milieu de culture.

En abscisse : durée de l'incubation en jours.

En ordonnée : micromoles de phénol libérées en 18 h par hydrolyse de l'α-D-phénylgalactoside par un cotylédon.

——— Cotylédon cultivé après excision en milieu hydraté.

--------- Cotylédon cultivé après excision en milieu hydraté puis transféré en atmosphère déshydratée du 7e au 12e jour.

.... Cotylédon cultivé après excision en milieu déshydraté.

—·—·—·— Cotylédon cultivé après excision en milieu déshydraté puis transféré en atmosphère hydratée du 6e au 12e jour.

b. Influence de l'hydratation du milieu de culture. — Des cotylédons excisés sont laissés en atmosphère saturée d'eau jusqu'au 7e jour d'incubation, puis transférés dans une atmosphère déshydratée (présence de Cl_2Ca); parallèlement à la diminution de leur teneur en eau, nous constatons que la déshydratation provoque une chute très nette de l'activité enzymatique. Nous pouvons rapprocher ce phénomène de la diminution constatée lors de la maturation de la semence d'Orge, diminution accompagnée d'une déshydratation de la semence ([2]). Inversement,

la réimbibition de cotylédons excisés, préalablement laissés en atmosphère déshydratée, provoque une augmentation de l'activité (graphique III).

c. Influence des inhibiteurs de synthèse protéique. — Certains auteurs ([3]), considérant le chloramphénicol comme un inhibiteur spécifique des synthèses protéiques, nous avons également fait germer des Haricots sur deux solutions de chloramphénicol : la première à la concentration de 1 mg/ml permet un déroulement normal de la germination et n'entraîne aucune différence dans l'activité α-galactosidasique par rapport aux témoins (cotylédons et axes); la seconde à 5 mg/ml inhibe la croissance de la plantule; les plantules de 5 jours présentent une longueur de l'axe égale à celle du témoin de 3 jours et l'activité enzymatique de l'axe est sensiblement égale à celle de ces mêmes témoins.

Les cotylédons excisés cultivés sur milieu contenant 5 mg/ml de chloramphénicol montrent le même accroissement d'activité que les cotylédons cultivés sur du papier imbibé d'eau distillée. Il nous est donc impossible, d'après ces quelques résultats, de montrer les effets dissociés du chloramphénicol sur la synthèse des protéines constitutives et des protéines enzymatiques puisque le ralentissement de la croissance de l'axe s'accompagne également d'une diminution de l'activité α-galactosidasique; nos expériences présentes ne nous permettent donc pas d'affirmer que l'augmentation de l'activité est due à une synthèse de protéine enzymatique.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) D. LECHEVALLIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2825.
([2]) D. LECHEVALLIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3211.
([3]) J. LOWELL YOUNG et J. E. VARNER, *Arch. of Biochem. and Biophys.*, 84, 1959, p. 71.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Les chromosomes somatiques de l'Amphibien Anoure* Pelodytes punctatus (*Daudin*). Note (*) de M. **André Jaylet**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez ce Pélobatidé on établit que le nombre de chromosomes est de $2n = 24$. Les caractères des douze paires d'homologues sont décrits et discutés.

Bataillon, seul auteur ayant, à ma connaissance, examiné les chromosomes de *Pelodytes punctatus* (Daudin), avait noté chez cette espèce un nombre de six chromosomes par lot haploïde, en particulier sur le fuseau de 2e division de maturation de l'oocyte [(1), (2), (3)]. Une formule chromosomique aussi simple paraissait devoir favoriser les travaux expérimentaux exigeant une analyse détaillée du caryotype. Il s'avérait cependant nécessaire de compléter les observations fournies par l'auteur.

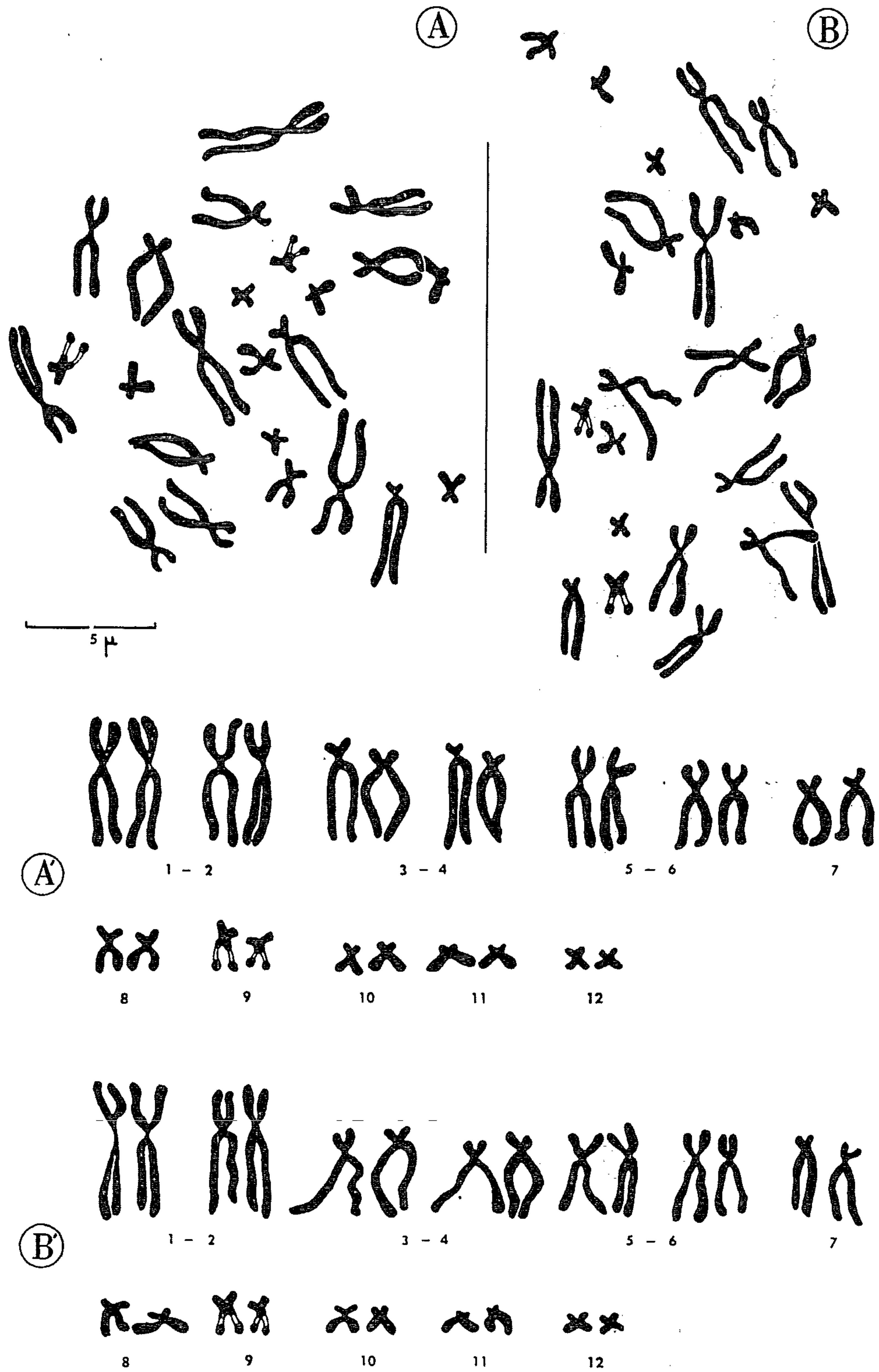
Disposant de pontes recueillies dans la région toulousaine, j'ai recherché des mitoses dans des écrasements d'épiderme d'embryons ayant séjourné dans une solution de colchicine. Les germes, au stade du bourgeon caudal âgé, sont mis à séjourner pendant 5 h dans une solution aqueuse de colchicine à 0,5 %. Un prétraitement de 10 mn dans de l'eau distillée additionnée de citrate de soude (1 %) permet de détacher des tissus sous-jacents la totalité du manteau épidermique. La solution citratée favorise en outre la dispersion ultérieure des chromosomes. On fixe ensuite le tissu pendant 45 mn dans l'éthanol acétique (3 + 1). Des lambeaux d'épiderme sont transportés sur une lame albumineuse dans une goutte de fixateur, recouverts d'une lamelle graissée puis écrasés. Après décollement de la lamelle dans l'éthanol à 70°, la coloration de la lame par la méthode de Feulgen est suivie d'un montage au baume.

Les figures les plus claires sont photographiées, agrandies et analysées. Pour ranger les chromosomes par paires d'homologues, je me suis fondé sur les deux principaux critères généralement utilisés : longueur totale et indice centromérique de chaque chromosome. Le dessin de deux des mitoses étudiées (*fig.* A et B) est suivi des caryogrammes leur correspondant (*fig.* A' et B').

Pour un lot diploïde les chromosomes de *Pelodytes punctatus* sont au nombre de 24 et non au nombre de 12 comme on aurait pu s'y attendre.

Après action de la colchicine, les chromosomes les plus longs (1-2, *fig.* A' et B') ont une taille de 5 μ environ tandis que les plus courts (12, *fig.* A'etB') sont légèrement inférieurs au μ.

La taille extrêmement réduite de certains éléments suffit à expliquer les données de Bataillon qui travaillait sur coupes et a seulement noté, semble-t-il, les éléments les plus longs visibles sur le fuseau de maturation de l'oocyte.



Deux mitoses (A et B) dans l'épiderme d'un embryon de *Pelodytes punctatus* au stade du bourgeon caudal et les deux caryogrammes correspondants (A′ et B′).

La sériation est établie par ordre de taille décroissante des éléments, en tenant compte cependant de l'indice centromérique. Dans le cas où les appariements proposés conservent un caractère douteux pour deux paires morphologiquement très voisines, les numéros d'ordre de ces deux paires sont reliés par un tiret sur les caryogrammes (*fig.* A' et B').

Dans le groupe 1-2, constitué des éléments les plus grands, il serait illusoire de vouloir établir une distinction nette entre les deux paires : il n'existe pas, à mes yeux, de différence significative permettant de caractériser les homologues avec certitude.

Le groupe 3-4, présente des éléments ayant sensiblement la même longueur mais ceux de la 4e paire semblent un peu plus acrocentriques que ceux de la 3e paire.

Si dans le groupe 5-6 la taille ne constitue pas un critère significatif de dissemblance, la 6e paire paraît cependant formée d'éléments plus acrocentriques que ceux de la 5e paire.

Les chromosomes de la 7e paire se caractérisent facilement; morphologiquement assez semblables à ceux du groupe 3-4, ils s'en différencient par une taille inférieure.

A la série d'éléments précités font suite six paires bien distinctes de chromosomes beaucoup plus courts.

Les chromosomes 8, submétacentriques, se distinguent aisément.

La 9e paire, dont les éléments ont même longueur et même indice centromérique que ceux de la 8e paire, est cependant toujours reconnaissable. Les plus longs bras des chromosomes présentent à leurs extrémités une constriction secondaire très importante déterminant l'existence d'un satellite fortement marqué. On note, corrélativement sans doute, la présence de deux nucléoles au maximum dans les noyaux épidermiques.

Si les 10e et 11e paires ont sensiblement la même longueur, les éléments de la première sont submétacentriques tandis que ceux de la seconde sont beaucoup plus acrocentriques.

La 12e paire, aux chromosomes les plus petits et sensiblement métacentriques, s'identifie nettement.

L'assortiment chromosomique du Pélodyte apparaît donc formé d'une série d'éléments qui, quoique de petite taille, présentent, pour six paires au moins, des caractères morphologiques suffisamment nets pour établir une sériation à partir de la seule observation (paires nos 7, 8, 9, 10, 11 et 12). Par contre, même si l'on fait appel aux indices centromériques, la distinction entre les deux paires d'homologues à l'intérieur de chacun des groupes 1-2, 3-4 et 5-6, ne me paraît pas pouvoir toujours se justifier sans risques d'erreurs.

A cet égard, je partage l'opinion de ceux qui, comme Patau [3] et Matthey [4], émettent quelques réserves quand il s'agit d'identifier et

d'apparier à coup sûr des chromosomes de paires différentes mais de morphologie très semblable.

Dans la famille des *Pelobatidæ*, le genre *Pelodytes* a donc un assortiment diploïde de 24 chromosomes alors que le genre *Pelobates* en possède 26 [(3), (6), (7)], nombre que j'ai d'ailleurs retrouvé.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) E. BATAILLON, *Arch. Zool. Paris*, 5e série, 6, 1910, p. 101-135.
(2) E. BATAILLON et TCHOU-SU, *Roux' Arch. f. Entwickl. Mech., Org.*, 115, 1929, p. 780-824.
(3) S. MAKINO, *An Atlas of the chromosome numbers in animals*, 2e éd., 1951.
(4) R. MATTHEY, *Cytogenetics*, 1, 1962, p. 180-195.
(5) K. PATAU, *Lancet*, i, 1961, p. 933-934.
(6) T. WICKBOM, *Hereditas*, 31, 1945, p. 241-366.
(7) T. WICKBOM, *Hereditas*, 35, 1949, p. 33-38.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE. — *Influence du cyanure de sodium sur le métabolisme de l'adrénaline au niveau du foie isolé du lapin.* Note (*) de Mmes **Anne Cruz-Horn** et **Hyacinthe David**, présentée par M. Henri Bénard.

L'adrénaline subit une dégradation rapide au cours de la perfusion du foie isolé du Lapin. Cette dégradation est accélérée par le cyanure de sodium.

Si, depuis les expériences déjà anciennes de Langlois (1), de Batelli (2), de Falta (3), l'action destructive du foie à l'égard de l'adrénaline est une notion bien établie, le mécanisme de cette fonction reste, de nos jours encore, sujet à controverses (4).

Deux systèmes enzymatiques ont été invoqués, pour expliquer la dégradation de l'adrénaline dans l'organisme : le *système cytochromique*, conduisant à la formation d'adrénochrome et la *monoamine-oxydase*, scindant l'adrénaline en méthylamine et un reste aldéhydique.

L'importance respective de ces deux mécanismes, telle qu'on peut en juger par l'emploi d'inhibiteurs appropriés, n'est pas envisagée de façon univoque par les différents auteurs; elle semble, du reste, ne pas être la même suivant le tissu considéré.

Les expériences, dont nous rapportons ici les résultats, concernent exclusivement la dégradation de l'adrénaline au niveau du foie et l'effet du cyanure de sodium sur la rapidité de cette dégradation.

Ces expériences ont été réalisées sur le foie isolé du Lapin, perfusé en circuit fermé par le sang même de l'animal, dilué au tiers, et régulièrement réoxygéné. Le milieu sanguin circulant, environ 400 ml, était additionné de 2 à 3 mg d'adrénaline. Une fois la perfusion installée, on attendait 5 mn pour qu'un état d'équilibre soit établi et à partir de ce moment, ou temps 0, on pratiquait de 5 en 5 mn, des prélèvements de 7 ml du milieu circulant. Au bout d'un quart d'heure, 5 cg de cyanure de sodium étaient ajoutés et les prélèvements continués au même rythme durant une demi-heure.

Les perfusions ont été conduites, soit à 37°, soit à la température du laboratoire pour ralentir l'action du foie. Les dosages d'adrénaline ont été effectués suivant la technique fluorimétrique de Price et Price (5), les lectures étant faites à 515 mμ.

Une étude préliminaire nous a montré que l'adrénaline subissait, au cours de la perfusion du foie, une destruction massive. Transcrit sur papier semi-logarithmique, le tracé figuratif des concentrations d'adrénaline dans le milieu perfusant en fonction du temps est très proche d'une droite, ce qui signifie que la vitesse de dégradation de l'adrénaline dans les conditions de l'expérience est pratiquement proportionnelle à la concentration restante.

Nous avons vu également qu'il s'agissait bien d'une dégradation et non d'un stockage intra-hépatique, car le foie en fin de perfusion ne renferme pas de quantité dosable d'adrénaline.

Enfin, au pH où nous opérons (environ pH 7,3), l'adrénaline ne subit dans l'oxygénateur aucune destruction si l'on court-circuite le foie pour

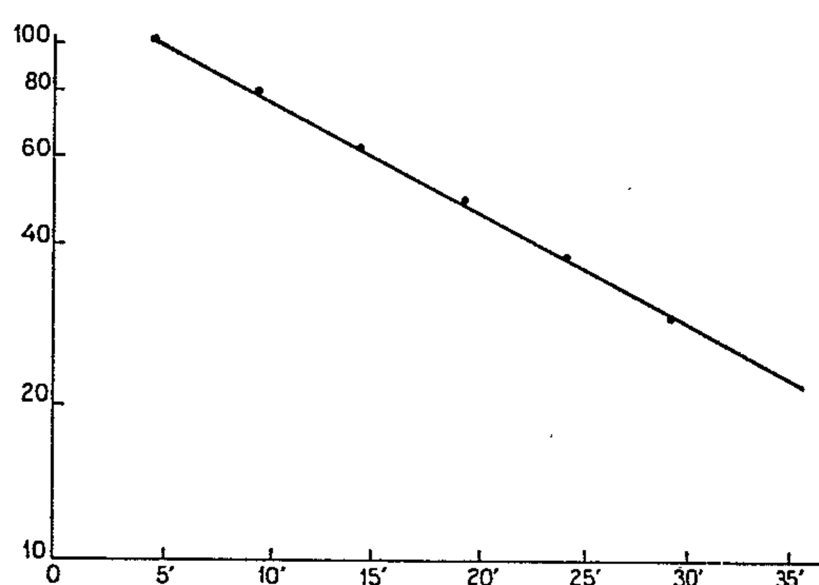


Fig. 1. — Perfusion d'un foie isolé de Lapin.
Disparition rapide et pratiquement linéaire
de l'adrénaline ajoutée au liquide circulant. (5 mg dans 400 ml.)
Coordonnées semi-logarithmiques.
En abscisses : temps en minutes.
En ordonnées : pourcentage de la concentration en adrénaline restante.

éliminer son action. La stabilité de l'adrénaline, dans ces conditions, a été vérifiée non seulement par le dosage fluorimétrique, mais par le maintien de l'action hypertensive.

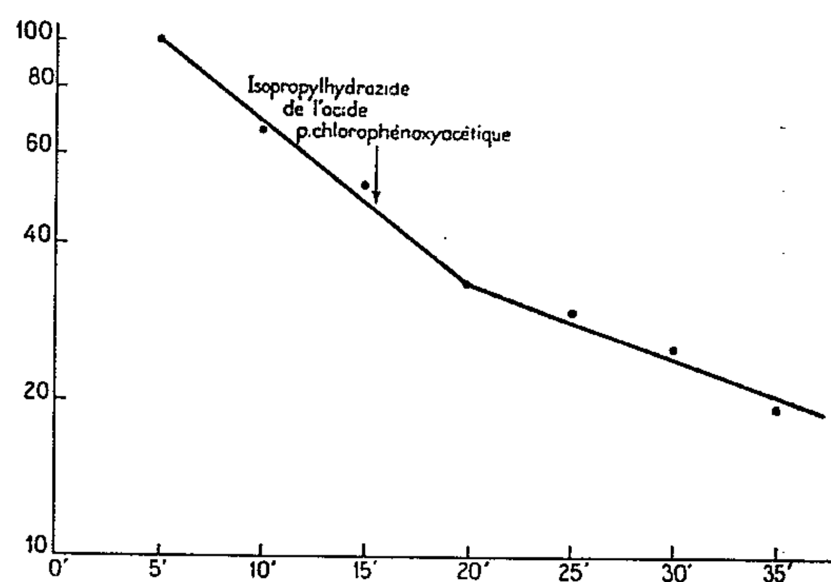


Fig. 2. — Perfusion d'un foie isolé de Lapin.
Action inhibitrice de l'isopropylhydrazide de l'acide *p*-chlorophénoxyacétique ($M.10^{-4}$) sur la disparition de l'adrénaline dans le liquide circulant. Coordonnées semi-logarithmiques.
En abscisses : temps en minutes.
En ordonnées : pourcentage de la concentration en adrénaline restante.

A partir du moment où l'on ajoute le cyanure de sodium au liquide de perfusion, non seulement la destruction de l'adrénaline n'est pas inhibée, mais elle se poursuit d'une façon plus rapide, ce que montre l'accentuation de la pente du tracé figuratif.

....

Afin de ne pas introduire de facteur personnel dans l'établissement des segments de droites de régression, leur pente a été calculée par la formule classique.

Dans les 21 expériences se rapportant à notre travail, nous avons obtenu pour les coefficients angulaires, avant et après l'adjonction du cyanure, les valeurs indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Expérience n°	$-b$.	$-b'$.	$-(b'-b)$.
1	0,58	1,34	0,76
2	1,01	0,63	—0,38
3	0,35	0,46	0,11
4	0,80	1,15	0,35
5	0,71	0,90	0,19
6	0,72	0,79	0,07
7	0,36	0,55	0,19
8	0,50	0,67	0,17
9	0,41	0,42	0,01
10	0,69	0,42	—0,27
11	0,45	0,35	—0,10
12	0,57	0,63	0,06
13	1,26	1,12	—0,14
14	1,07	1,15	0,08
15	1,22	2,40	1,18
16	0,91	1,52	0,61
17	1,44	1,68	0,24
18	1,01	1,85	0,84
19	2,21	1,96	—0,25
20	0,87	1,63	0,76
21	1,01	1,58	0,57
			Moyenne : $0,24 \pm 0,087$ (*)

b et b', coefficients angulaires des segments de droites représentant le logarithme du pourcentage de l'adrénaline restant dans le liquide de perfusion en fonction du temps;

b, avant adjonction de NaCN;

b', après adjonction de NaCN.

(*) $\pm 0,087 = \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$.

Comme on le voit, sauf dans quatre expériences, la chute de la concentration en adrénaline a été plus rapide après qu'avant adjonction de cyanure de sodium. Le calcul statistique montre que la différence moyenne des coefficients angulaires est significative, avec $t = 2,76$, et une probabilité hasard $P < 2\%$.

L'absence d'action inhibitrice du cyanure de sodium montre que le système cytochromique ou d'autres systèmes sensibles au cyanure de sodium n'interviennent pratiquement pas dans la destruction de l'adrénaline au niveau du foie. Au contraire, la réduction considérable de cette destruction par les inhibiteurs de la monoamine oxydase, en particulier

par les dérivés de l'iproniazide, est en faveur du rôle fondamental qui revient à cet enzyme.

Quant à l'accentuation du catabolisme adrénalinique sous l'influence du cyanure de sodium, il est difficile d'en déterminer le mécanisme.

On ne saurait invoquer une modification du pH, car le milieu circulant était suffisamment tamponné pour que son pH soit resté constant.

Une légère augmentation du débit circulatoire intra-hépatique a été constatée après introduction du cyanure de sodium, mais nous avons pu nous assurer que cette augmentation, du reste transitoire, était trop faible pour retentir sur la rapidité de la destruction de l'adrénaline.

Si l'on admet, comme il vient d'être dit, le rôle dominant de la monoamine oxydase dans la dégradation de l'adrénaline au niveau du foie, cette dégradation donne naissance à un reste aldéhydique; le cyanure de sodium peut former avec celui-ci un alcoolo-nitrile et, intervenant ainsi sur un des éléments de la réaction enzymatique, accélérer cette dernière.

Enfin, on peut supposer encore que le cyanure de sodium s'oppose à l'action d'un éventuel modérateur.

Ces différents points sont à l'étude.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. P. Langlois, *C. R. Soc. Biol.*, 49, 1897, p. 415.

(2) M. F. Battelli, *C. R. Soc. Biol.*, 54, 1902, p. 1518.

(3) W. Falta et J. G. Priestley, *Berl. Klin. Wschr.*, 50, 1911, p. 264.

(4) *Cf.* P. Chaix, in *L'adrénaline et la noradrénaline dans la régulation des fonctions homéostasiques* (*Colloques nationaux du C. N. R. S.*, Lyon, 2-4 octobre 1957, p. 99).

(5) H. L. Price et M. L. Price, *J. Lab. Clin. Med.*, 50, 1957, p. 769.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e.)

NUTRITION. — *Influence de la progestérone exogène sur le métabolisme protéique de la Truie ovariectomisée en cours de cycle œstral ou pendant la gestation.* Note (*) de MM. **Pierre Rombauts, Jean Fèvre** et **François du Mesnil du Buisson** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La progestérone administrée à des truies non gravides, ovariectomisées, ne modifie pas le métabolisme de l'azote. Par contre, injectée à des truies ovariectomisées à 70 jours de gestation, dans le but de maintenir la gestation, la progestérone entraîne une augmentation importante de l'anabolisme protéique. D'autres facteurs que la progestérone interviennent donc dans l'anabolisme gravidique.

Les importantes rétentions azotées obtenues après hystérectomie en cours de gestation ou pendant la phase lutéale du cycle œstral chez la Truie (2), suggèrent que cet anabolisme est sous la dépendance des corps jaunes persistant après cette opération. Il nous a donc paru utile d'étudier l'action de la progestérone, principale hormone stéroïde ovarienne sécrétée dans ce cas. L'excrétion importante d'œstrogènes qui apparaît en fin de gestation ne se manifeste plus en effet après ablation de l'utérus (3), alors que les corps jaunes conservent une teneur à peu près normale en progestérone (4). Les œstrogènes ne sont donc pas responsables de l'anabolisme constaté après hystérectomie.

La première expérience a porté sur trois truies ovariectomisées respectivement aux dates suivantes :

— Truie 1567 : ovariectomisée 7 mois avant le début de l'expérience;
— Truie 1530 : ovariectomisée 8 mois avant le début de l'expérience;
— Truie 5087 : ovariectomisée au début de la première période expérimentale.

Dans toutes nos expériences concernant l'anabolisme gravidique, nous n'avons jamais observé de modifications du coefficient de digestibilité apparent des protéines. A ingesta égaux, l'anabolisme se manifeste uniquement par une diminution de l'excrétion urinaire d'azote. Nous avons donc simplement mesuré ici cette excrétion urinaire d'azote de façon continue, avant, pendant et après traitement à la progestérone. Le traitement consistait en une injection journalière intramusculaire de 200 mg de progestérone en solution huileuse. Les résultats sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I.

		Azote urinaire moyen par jour.		
Truie n°	Azote ingéré moyen par jour (g).	Prépériode de 105 jours (g).	Période sous progestérone de 63 jours (g).	Postpériode de 49 jours (g).
1567	60,0	38,4	37,4	30,4
5087	60,0	35,6	35,2	32,6
1530	60,0	35,4	31,6	-
Moyenne	60,0	36,4	34,7	31,5

A des doses voisines de celles qui maintiennent la gestation, la progestérone n'exerce donc aucune action sur le métabolisme de l'azote chez les truies ovariectomisées en dehors de la gestation. Landau et Lugibihl ([5]) ont mis en évidence l'action catabolique de la progestérone chez l'Homme avec des doses comparables, 50 mg par jour, soit environ 0,7 mg par kilogramme de poids. Chez la Ratte, Bourdel, Champigny et Jacquot ([6]) trouvent, au contraire, un effet anabolique très net mais en utilisant des doses plus élevées (3 mg par jour), ce qui correspond à plus de 10 mg/kg. En ce qui concerne l'action de la progestérone sur le métabolisme protéique, la Truie serait donc intermédiaire entre l'espèce humaine et les rongeurs. Cependant la progestérone peut maintenir la gestation chez la Truie ovariectomisée. Nous avons donc voulu vérifier si, en même temps que la survie des fœtus, l'anabolisme gravidique persistait après ablation des ovaires.

L'expérience porte sur trois truies ovariectomisées à 70 jours de gestation. Après l'ovariectomie les truies D 3 et D 5 ont reçu 400 mg de progestérone par jour en injection intramusculaire pendant 15 jours, puis 300 mg jusqu'à la date prévue de parturition. La truie D 1 a été maintenue continuellement à 400 mg et l'on a pratiqué une césarienne à 114 jours de gestation. Les bilans d'azote ont été continués pendant 56 jours après la parturition, sans progestérone. Puis nous avons fait une nouvelle série d'injections quotidiennes de 400 mg d'hormone pendant 35 jours à titre de contrôle. Les résultats sont donnés en valeurs moyennes pour ces différentes périodes dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Azote retenu moyen par jour (g).			
Truie n°	Poids en début d'expérience (kg).	Gestation avant castration (28 jours).	Après castration avec progestérone (49 jours).	Sans traitement (56 jours).	Avec progestérone (35 jours).
D 3	230	13,7	23,1	3,9	5,1
D 5	259	10,6	25,4	7,2	9,9
D 1	247	8,2	14,8	–	–
Moyenne...	245	10,8	21,1	5,5	7,5

Les résultats sont extrêmement nets. Après l'opération, sous l'influence de la progestérone, les rétentions augmentent de 100 %, alors que les mêmes doses d'hormone, données après la parturition, ne modifient aucunement le bilan. La période intermédiaire sert de témoin de référence.

On pourrait attribuer ces fortes rétentions à la présence des fœtus et des placenta. Or, la survie des fœtus a été mauvaise. Les quelques fœtus venus à terme sont morts au cours de la parturition qui s'est prolongée durant 48 h.

TABLEAU III.

	Nombre et taille des embryons à la parturition.				à la castration.	
Taille (cm)...	17.	17-20,9.	21-26.	26,1-30.		
Mort probable.....	Vers 70 jours ou avant.	70 84 jours.	84-98 jours.	Après 98 jours.	Vivants.	Morts.
Truie D 3..........	4	4	2	3	10	3
» D 5..........	4	0	3	5	12	0
» D 1..........	15	2	1	0	17	1

Ce faible pourcentage d'embryons survivants confirme les résultats d'hystérectomie. Il ne semble pas qu'on puisse attribuer l'augmentation de l'anabolisme en fin de gestation à une sécrétion hormonale venant des placenta ou des fœtus. Si la progestérone exerce une action directe sur le métabolisme protéique, cette action pourrait peut-être ne se manifester que si l'utérus est modifié par la présence de fœtus, vivants ou morts. L'utérus non gestant est peut-être capable de s'opposer à l'action de la progestérone ou de la métaboliser rapidement puisque la progestérone n'agit plus en dehors de la gravidité. Ceci concorderait avec les récents résultats de Jongh et Wolthuis (7) : en présence de l'utérus, l'action antagoniste de la progestérone vis-à-vis des œstrogènes est diminuée.

Toutefois, rien ne prouve que l'action métabolique de la progestérone soit directe. Il est probable que son rôle indispensable dans le maintien de la gestation ne se borne pas à son rôle mécanique sur l'utérus. Elle assure probablement le maintien de la sécrétion des hormones hypophysaires à leur niveau de gestation. On peut envisager, soit qu'une synergie existe entre la progestérone et une autre hormone, soit que d'autres hormones à sécrétion accrue pendant la gestation LH, prolactine, corticostéroïdes, peut-être somatotrope, soient les véritables agents de l'anabolisme gravidique.

En résumé un anabolisme protéique comparable à celui de la gestation se manifeste en présence de progestérone, chez la Truie soit sans utérus, soit sans ovaires, mais alors seulement s'il y a gestation.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine et M. A. Locatelli.

(2) P. ROMBAUTS et F. DU MESNIL DU BUISSON, *Comptes rendus*, 258, 1964, (à paraître).
(3) P. ROMBAUTS et F. DU MESNIL DU BUISSON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5076.
(4) P. ROMBAUTS, C. PITON, F. PUPIN et F. DU MESNIL DU BUISSON (données non publiées).
(5) R. L. LANDAU et K. LUGIBIHL, *J. Clin. Endocrin. Métab.*, 21, 1961, p. 1345.
(6) G. BOURDEL, O. CHAMPIGNY et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 575.
(7) S. E. DE JONGH et O. L. WOLTHUIS, *Acta Endocrin.*, suppl. 90, 1964, p. 125.

*(Laboratoire des Métabolismes
et Laboratoire de Physiologie de la Reproduction,
C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)*

BIOLOGIE. — *Adaptation de la thermogenèse à la température ambiante et effet d'économie thermique du groupe chez l'Abeille* (Apis mellifica *L*). Note (*) de M. **Maurice Roth**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Relativement à la production de chaleur par *Apis mellifica* L., nous nous sommes posé la question de savoir si cette production s'adaptait à la température ambiante. Sur ce sujet, les controverses ont été nombreuses [(1), (2), (3), (5)].

Dans une Note précédente (1) traitant essentiellement de la respirométrie d'abeilles isolées, nous avons montré que la consommation d'oxygène augmentait quand la température diminuait. Ce qui est un phénomène rare chez les Arthropodes.

Nous avons effectué de nombreuses mesures, à l'aide de calorimètres du type Berthelot et d'un calorimètre électrique Calvet.

Dans nos calorimètres Berthelot, les abeilles sont placées dans une chambre spéciale et l'ensemble de l'appareil peut être amené à une température choisie, entre 10 et 35° dans le cas de nos expériences.

A l'aide du calorimètre Calvet, nous avons opéré à deux températures : 20 et 30°C.

Ces expériences ont été faites avec soit des abeilles isolées, soit des groupes de 25 sujets et pendant le jour (6).

Les courbes ci-après indiquent les productions de chaleur, en petites calories, par insecte et par minute, suivant la température ambiante (graphique 1).

On voit que, d'une façon générale, mais surtout pour des températures faibles, la production de chaleur par les abeilles isolées est supérieure à celle des sujets groupés.

On observe également que la dispersion des résultats est bien moins grande pour les abeilles groupées. Ceci peut s'expliquer par un effet purement statistique, la valeur de la production thermique par abeille dans le cas du groupe étant la moyenne des productions individuelles des 25 insectes mis en expérience.

En outre, il est clair que *la production thermique est d'autant plus faible, dans tous les cas, que la température ambiante se rapproche du thermopreferendum des insectes.* La baisse de production moyenne observée pour les basses températures, dans le cas des abeilles *isolées*, provient du fait qu'on se place au dessous de la température de stimulation (13°C) et que les insectes sont alors dans de mauvaises conditions physiologiques. Cela ne se produit pas dans le cas des groupes car, si une abeille seule peut être

aisément placée à une température donnée, il n'en est pas de même lorsqu'on expérimente sur un nombre important de ces insectes.

En effet, dans des conditions défavorables de températures, les abeilles forment une grappe dont la température est plus élevée que celle de leur ambiance.

Cependant, nous avons pu observer un véritable *effet de groupe* indépendant de cette contingence purement physique.

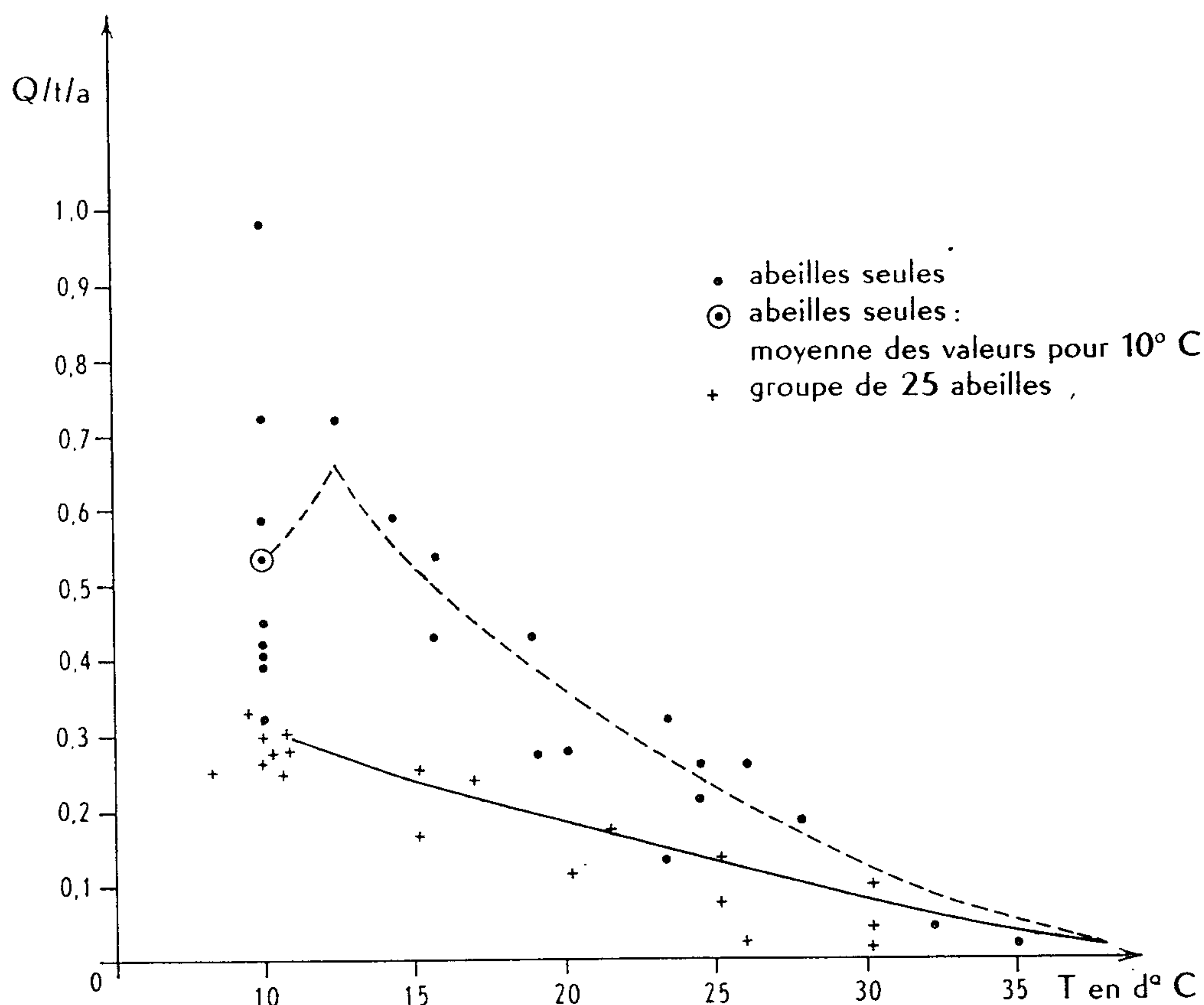


Fig. 1.

Nous avons, en effet, placé des lots de 1 à 50 abeilles dans nos calorimètres Berthelot par une température de base de 10°C.

Les productions thermiques par abeille et par minute se répartissent alors comme l'indique le graphique ci-dessous.

On voit que, si la baisse des productions moyennes peut s'expliquer par le fait que les abeilles d'un groupe assez important sont, dans leur ensemble, à une température supérieure à la température ambiante, *cela ne peut absolument pas se produire dans le cas de groupes comprenant seulement deux, trois, quatre ou cinq insectes.*

C'est pourtant dans ces cas que s'observe la baisse la plus notable de la production de chaleur.

Il y a donc une véritable chute du métabolisme sensible dès qu'on met deux abeilles en présence.

Nous avons tenté l'analyse statistique globale des catégories 1, 2, 5 et 10 abeilles et les comparaisons classiques de moyennes deux à deux. Malheureusement, sauf pour le cas des abeilles isolées, les points indiquant les productions de chaleur par abeille et par minute représentent déjà des moyennes et ces nombres sont assez hétérogènes pour qu'on puisse douter des comparaisons effectuées.

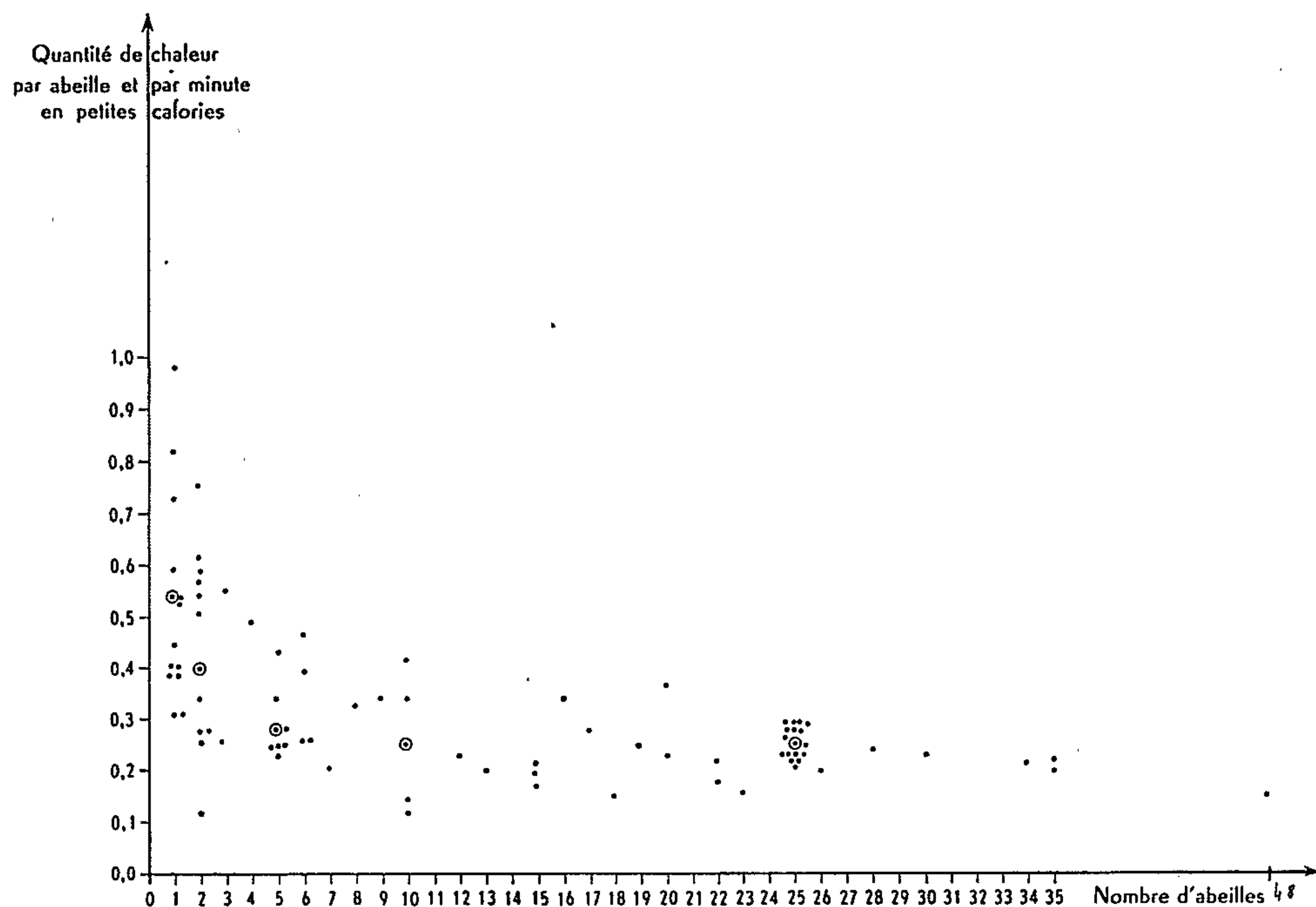


Fig. 2.

Ces comparaisons paramétriques classiques n'apportant donc rien, nous avons utilisé le « coefficient de corrélation des rangs » de Spearman.

On s'aperçoit alors que si l'on range les moyennes d'après le nombre d'abeilles utilisées, elles ne se classent pas d'une façon aléatoire :

— 4 catégories (1, 2, 5 et 10) : $r_s = -1{,}000$ (significatif);

— 5 catégories (1, 2, 5, 10 et 25) : $r_s = -0{,}900$ (significatif);

— toutes (21 catégories) : $r_s = -0{,}660$ (hautement significatif).

En conclusion, la production de chaleur par abeille paraît liée à l'importance du groupe mis en expérience.

La formation de la grappe chez l'abeille, et nous pensons tout particulièrement à la grappe d'hiver, conduit donc à une remarquable économie de matière énergétique. Grâce au rôle d'isolant thermique que joue la couche superficielle des insectes la majorité des abeilles se trouve placée à une

température moins stimulante et, grâce à l'effet de groupe dépresseur du métabolisme, on conçoit l'importance de l'économie d'aliments résultante.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) C. L. Corkins, *Bull. Wyo., Agric. Exp. Sta.*, 187, 1930, p. 1-30.

(2) H. Esch, *Z. Vergl. Physiol.*, 43, 1960, p. 305-335.

(3) H. Heran, *Z. Vergl. Physiol.*, 34, 1952, p. 179-206.

(4) A. Heusner et M. Roth, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 284.

(5) A. Himmer, *Erlanger Jb. Bienenk.*, 4, 1926, p. 1-49.

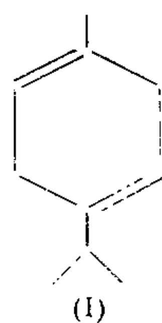
(6) Il existe en effet une opposition entre les métabolismes diurne et nocturne; le métabolisme croissant avec la température en période de nuit et diminuant au contraire en période diurne (4).

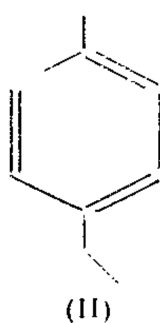
(Station de Recherches apicoles,
I. N. R. A., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

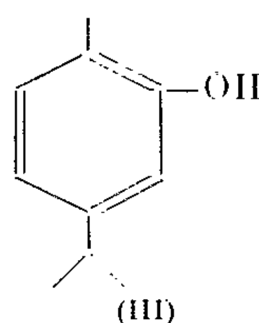
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le γ-terpinène, précurseur du p-cymène dans* Thymus vulgaris *L.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Jean Passet** et Mlle **Roseline Verdier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le γ-terpinène, isolé de l'essence de *Thymus vulgaris* L., se transforme spontanément au contact de l'air en *p*-cymène. Le rôle précurseur du γ-terpinène dans la biogenèse du *p*-cymène et des phénols, apparaît dans l'étude de leurs variations saisonnières.

Certaines essences de *Thymus vulgaris* L. des basses garrigues de l'Hérault et du Gard sont très riches en *p*-cymène (II) et en phénols : thymol et surtout carvacrol (III); ces substances à noyau aromatique représentent 75 à 90 % de l'essence totale.


(I)


(II)



(III)

Dans la présente Note, nous signalons que ces essences renferment également du γ-terpinène (I), terpène structuralement apparenté au *p*-cymène, nous confirmons et précisons la transformation spontanée *in vitro* du γ-terpinène en *p*-cymène, au simple contact de l'air et à la température ordinaire; enfin, étudiant les variations du taux de γ-terpinène dans la plante, nous montrons les relations étroites qui unissent ce terpène aux constituants aromatiques.

1. Isolement du γ-terpinène. — La présence de γ-terpinène n'a été signalée qu'une seule fois en 1922, dans une essence de thym d'Espagne, d'origine botanique inconnue (1).

Nous avons isolé le γ-terpinène d'une essence issue d'une population de *Thymus vulgaris* L., voisine de Montpellier, la récolte ayant été effectuée au mois de mai 1963.

L'essence a été déphénolée, puis les carbures terpéniques ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine. Ils ont été alors soumis à une double chromatographie en phase gazeuse par voie continue (2) d'abord sur carbowax 20 M, puis sur silicone SE 30, à la température de 130°.

Le γ-terpinène, ainsi isolé, présente un spectre infrarouge identique à celui qui a été publié par O'Connor et Goldblatt (3).

2. Aromatisation spontanée du γ-terpinène. — En 1930, puis en 1961, des auteurs avaient déjà constaté l'autooxydation du γ-terpinène et sa transformation en *p*-cymène au contact de l'air [(4), (5)].

Nous confirmons pleinement cette observation en mettant en œuvre à la fois la chromatographie gazeuse et la spectrographie infrarouge.

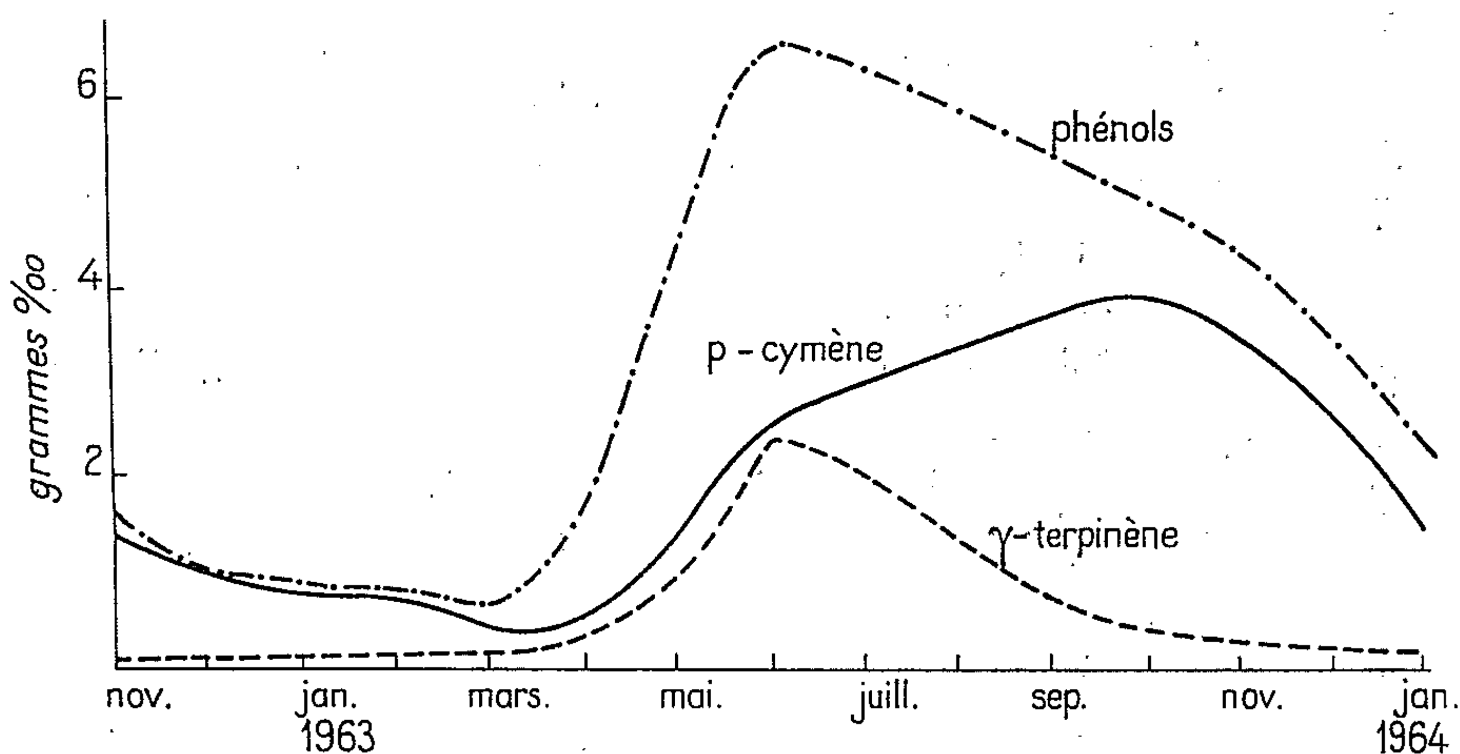
Le γ-terpinène, aussitôt après son isolement, est chromatographiquement pur. Conservé au contact de l'air, il donne un second pic, correspondant, par son temps de rétention, au *p*-cymène. Aucun autre pic ne se révèle, prouvant ainsi l'unicité de la transformation.

Parallèlement, le spectre infrarouge du γ-terpinène se modifie peu à peu, laissant apparaître, puis s'intensifier, les bandes caractéristiques du *p*-cymène.

3. *Variations du γ-terpinène et des constituants aromatiques.* — Grâce à l'échantillon de γ-terpinène isolé, il a été possible de l'identifier sur les chromatogrammes des essences de *Thymus vulgaris* L., et d'en apprécier le taux.

1° *Variations au cours de la végétation.* — Des récoltes ont été effectuées périodiquement par prélèvements soignés de rameaux sur plusieurs centaines d'individus d'une même population de Viols-le-Fort (Hérault), de manière à former des lots aussi homogènes que possible. Les taux de constituants ont été déterminés par analyse chromatographique gazeuse sur les essences totales. En tenant compte du rendement en essence, les teneurs en γ-terpinène, *p*-cymène et en phénols, ont été calculées en grammes par kilogramme de rameaux frais.

Le graphique ci-après traduit l'allure des variations dans la période comprise entre les mois de novembre 1962 et janvier 1964.



Le taux de γ-terpinène, très réduit en hiver, croît donc rapidement au printemps; il passe par un maximum vers juin-juillet, puis s'abaisse progressivement.

Les taux du *p*-cymène et des phénols évoluent parallèlement, avec néanmoins un décalage du maximum du *p*-cymène vers l'automne.

On notera toutefois que la régression automnale de ces constituants est due, en grande partie, à la lente chute foliaire qui ne laisse subsister, en hiver, que les jeunes feuilles issues du bourgeon de l'année.

2° *Variations suivant le lieu.* — Le taux maximal de l'ensemble des constituants aromatiques des essences de thym, qui se situe entre juin et septembre, diffère toutefois considérablement avec le lieu.

	γ-terpinène.	*p*-cymène.	Phénols.
Valliguières (Gard)	28	26	40
Pont-Saint-Esprit (Gard)	21	21	32
Viols-le-Fort (Hérault)	20	21	53
Saint-Rémy-de-Provence (Bouches-du-Rhône)	20	27	26
Mont Ventoux (1 200 m) (Vaucluse)	15	17	20
La Vacquerie (Hérault)	6	15	10
Val Saint-Donat (Basses-Alpes)	1	1,5	< 1
Le Caylar (Hérault)	< 1	1,5	< 1

Le tableau ci-dessus, qui rapporte les résultats analytiques concernant des essences totales provenant de récoltes en diverses stations au cours de l'été 1963 (qui suivit un hiver particulièrement rigoureux), fait ressortir la relation étroite qui existe entre l'importance du taux (pour-cent) de γ-terpinène et celui des substances aromatiques.

CONCLUSION. — L'ensemble des observations chimiques et biologiques qui ont été rapportées ci-dessus, démontre donc l'existence de rapports très étroits entre le γ-terpinène et les constituants aromatiques dans *Thymus vulgaris* L.

Dans cette espèce, tout au moins, on peut considérer que le *p*-cymène dérive, par réaction radicalaire, du γ-terpinène, même sans intervention enzymatique; il n'est pas exclu, non plus, que les deux phénols, carvacrol et thymol, résultent, eux aussi, directement de ce terpène, à la suite de la répétition du même mécanisme d'oxydation.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) E. GUENTHER, *The Essential Oils*, 2e éd., III, 1952, p. 744-757.

(2) Appareil Autoprep Aerograph A. 700.

(3) R. T. O' CONNOR et L. A. GOLDBLATT, *Analyt. chem.*, 26, n° 11, novembre 1954 p. 1726-1737.

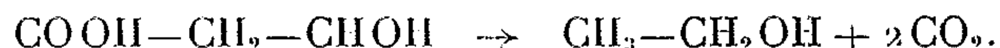
(4) F. RICHTER et W. WOLFF, *Ber. d. chem. Ges.*, 63 B, 1930, p. 1714-1721.

(5) R. M. IKEDA, W. L. STANLEY, S. H. VANNIER et L. A. ROLLE, *Food Techn.*, 15, 1961, p. 379-380.

(Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie de Montpellier.)

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE. — *Dosage simple de l'acide l-malique à l'aide de* Schizosaccharomyces pombe. Note (*) de M. **Émile Peynaud** et Mme **Suzanne Lafon-Lafourcade**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Toutes les levures, notamment les *Saccharomyces*, ont, à des degrés divers, la propriété de provoquer, en anaérobiose et à des pH voisins de 3,o, une fermentation alcoolique de l'acide *l*-malique :



$$COOH-CH_2-CHOH \rightarrow CH_3-CH_2OH + 2\,CO_2.$$

Dans la fermentation normale d'un moût de raisin une proportion de 25 à 3o % de l'acide *l*-malique subit cette transformation. Une levure se multipliant par scissiparité, *Schizosaccharomyces pombe*, possède au plus haut degré cette propriété et certaines souches de cette espèce peuvent faire fermenter, dans les conditions normales et en même temps que le sucre, 8o à 9o % de l'acide *l*-malique d'un moût, provoquant ainsi une désacidification importante. L'intensité de la fermentation de l'acide *l*-malique par les *Schizosaccharomyces* est directement mesurable à l'appareil de Warburg, d'après le gaz carbonique dégagé au cours de cette décarboxylation : 1 g en poids sec de ces levures peut faire fermenter environ 1oo mg d'acide *l*-malique par heure, à 25°C ([1]).

En se basant sur ces observations, il nous a été possible de réaliser un dosage simple de l'acide *l*-malique, nécessitant peu de manipulations et comportant seulement deux titrages acidimétriques comparés. Il consiste schématiquement à mesurer la perte d'acidité titrable d'un milieu additionné d'une quantité suffisante des enzymes impliquées dans la fermentation alcoolique de l'acide *l*-malique, sous la forme d'une suspension de cellules fraîches, ou éventuellement lyophilisées, d'une souche de *Schizosaccharomyces pombe* bien choisie. En effet, lorsqu'on ajoute une quantité relativement importante de cellules jeunes et actives de cette espèce, prélevées dans la phase de multiplication logarithmique, à un faible volume d'une solution d'acide *l*-malique ou d'un milieu naturel en contenant, par exemple du vin, on peut observer et suivre par des dosages acidimétriques une fermentation rapide et complète de l'acide *l*-malique. Cette fermentation est terminée à quelques pour-cent près en quelques heures, si l'on se place dans les conditions optimales. Il s'agit en somme d'un dosage enzymatique réalisé par l'addition directe des cellules qui apportent les enzymes spécifiques nécessaires. La réaction obéit à différents facteurs concernant : 1° la nature et la qualité des levures conditionnant leur richesse en enzymes : propriété de la souche, nature et composition du milieu initial de culture, âge et état d'activité des cellules; 2° les conditions dans lesquelles se déroule la réaction elle-même : poids de levures, c'est-à-dire

quantité d'enzymes mise en œuvre, température, pH, état d'aération, agitation; 3° la nature du milieu contenant l'acide malique à doser : forme *l* ou *dl* de l'acide malique, concentration, présence de glucides, d'alcool, d'anhydride sulfureux, etc.

L'étude systématique de ces facteurs nous a permis de mettre au point le mode opératoire suivant. Une prise d'essai pouvant contenir jusqu'à 30 mg d'acide *l*-malique (soit, par exemple, 5 ml de vin ayant au maximum 6 g d'acide *l*-malique par litre) est additionnée d'environ 50 mg en poids sec de *Schizosaccharomyces pombe* appartenant à une souche très active (isolée à l'origine d'un moût de raisin muté à l'anhydride sulfureux). On utilise des levures en activité, fraîchement séparées d'un levain de trois jours par centrifugation et lavées; elles perdent beaucoup de leurs propriétés si on les conserve seulement 24 h à — 4°C; la lyophilisation devrait assurer leur conservation. Le milieu de culture pour la préparation du levain est, soit un moût de raisin, soit une solution nutritive synthétique; les enzymes nécessaires à la réaction ne sont pas adaptatives et la présence d'acide *l*-malique dans le milieu de culture n'est pas indispensable à leur formation. On laisse reposer 6 h à l'étuve réglée à 30°C ou une nuit à la température ambiante voisine de 20°C. La remise en suspension des levures à plusieurs reprises surtout au début accélère la réaction. Après le délai suffisant, on chasse le gaz carbonique par agitation sous vide (ou par début d'ébullition) et l'on titre l'acidité en présence de phénolsulfonephtaléine parallèlement sur le même volume du milieu témoin et du milieu ainsi fermenté; la différence correspond à l'acide *l*-malique de la prise d'essai métabolisé par *Schizosaccharomyces*. La présence de glucides, même de quelques grammes par litre, inhibe la réaction par un mécanisme encore inconnu; le dosage ne peut donc s'appliquer qu'à des milieux exempts de sucres; par contre, la présence d'alcool jusqu'à 16 % en volume, de polyphénols, d'anhydride sulfureux jusqu'à 100 mg/l est indifférente. La méthode est spécifique, aucun autre acide organique constituant des milieux végétaux naturels ou fermentés n'étant métabolisé par les *Schizosaccharomyces* (à part l'acide pyruvique généralement présent en quantité très faible). La méthode a été contrôlée par les tests habituels et comparée aux autres méthodes, chimique ou chromatographique; elle indique toujours zéro dans les vins exempts d'acide *l*-malique; d'autre part, on retrouve à 5 % près, et souvent avec une approximation meilleure, les additions d'acide *l*-malique faites à des vins.

(*) Séance du 25 mai 1964.

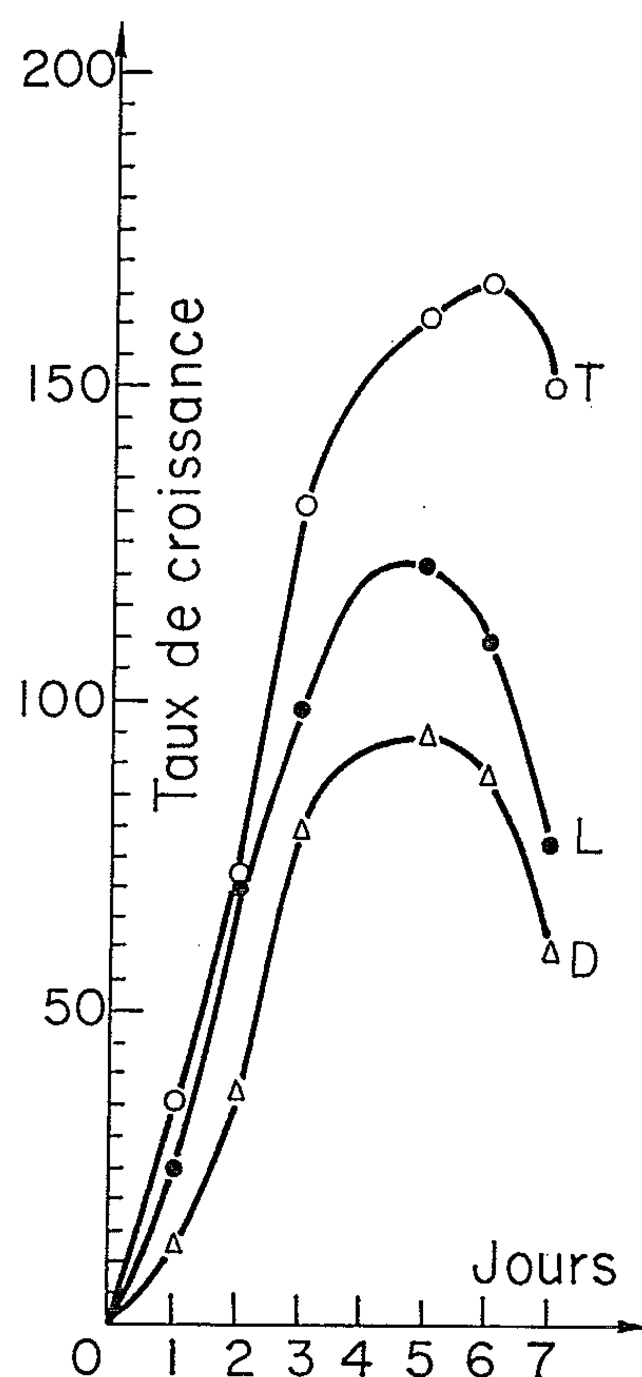
(1) E. Peynaud, S. Domercq, A. M. Boidron, S. Lafon-Lafourcade et G. Ghimberteau, *Archiv. für Mikrob.*, 48, 1964, p. 150.

(*Station agronomique et œnologique, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques de la norleucine sur la croissance d'*Ervum Lens. Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Raymonde Magnan**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Pour toutes les concentrations utilisées la D (—)-norleucine a manifesté un effet inhibiteur alors que la L (+)-norleucine n'a présenté cette action qu'à partir de 0,050 % et toujours à un degré moindre que son antipode. Pour 0,001 % les deux inverses se sont montrés inactifs. Ceci confirme pour des organismes plus évolués, les résultats obtenus par l'un de nous (1) avec des espèces bactériennes.

Nous avons effectué avec la norleucine des expériences similaires à celles que nous avions réalisées avec l'isoleucine (2) et la leucine (3) en employant également *Ervum Lens* de race pure Vilmorin. Les graines furent mises en germination dans des boîtes de Pétri (sur billes de verre de 2 mm de diamètre) dans de l'eau bidistillée sur « pyrex ». Au bout de 8 à 10 jours, suivant les cas, les plantules présentaient une racine unique et deux premières feuilles bien développées permettant la photosynthèse. On a alors prélevé des unités au même stade de croissance et l'on a détaché les cotylédons afin d'éliminer l'influence des aliments de



T, témoin; L, L (+)-norleucine à 0,50 %; D, D (—)-norleucine à 0,50 %.

réserve. Puis on a placé les plantules pendant 24 h dans l'eau bidistillée afin qu'elles épuisent ce qui pourrait rester comme traces d'éléments nutritifs et pour que la plaie puisse se cicatriser. Ensuite, après avoir été épongées, elles ont été pesées ($\pm$ 0,10 mg), puis réparties dans des boîtes de Pétri contenant de l'eau bidistillée seule pour les témoins ou additionnée de L(+)-norleucine ou D(—)-norleucine aux concentrations que nous indiquons ci-après. La culture s'effectuait dans une enceinte constituée en partie par une toile « Agricolène » perméable aux gaz et aux rayons lumineux, l'humidité étant maintenue constante à l'intérieur. On a procédé chaque jour à la pesée individuelle des plantules, les poids servant à mesurer les croissances.

Pour une concentration de 0,001 % les deux antipodes ne semblent exercer aucune influence.

Pour 0,025 % la L(+)-norleucine présente un effet exhaltant alors que la D(—)-norleucine se montre déjà inhibitrice.

Dans les domaines suivants : 0,050, 0,075, 0,150, 0,200, 0,500, 0,750 et 1,000 % les deux antipodes provoquent un ralentissement de la croissance de plus en plus fort, l'action de la D(—)-norleucine étant toujours plus importante que celle de son antipode.

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par l'un de nous sur des espèces bactériennes (1).

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. NICOLLE et Mlle J. WALLE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3339.

(2) J. NICOLLE, Mme G. COSTE-SODIGNÉ et Mlle J. DIOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1721.

(3) J. NICOLLE et Mme R. MAGNAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2856.

(*Collège de France, Hautes Études,*
Laboratoire de Biochimie des Isomères
et *Muséum, Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés.*)

ERRATUM

—

(*Comptes rendus* du 3 février et du 27 avril 1964.)

Notes présentées le 27 janvier et le 13 avril 1964, de MM. *Guillaume Valette* et *Kemal Ozan*, 1° L'action des inhibiteurs enzymatiques sur la sensibilité de la fibre musculaire à l'ion potassium. Effet des cyanures sur le rectus abdominis de Grenouille; 2° L'action des inhibiteurs enzymatiques sur la sensibilité de la fibre musculaire à l'ion potassium. Effet du fluorure de sodium sur le rectus abdominis de la Grenouille :

Pages 1649, 4382 et 4383, *au lieu de* μM, *lire* mM.

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Mosaïcisme chromosomique : normal/*D $\sim$ D, *avec retard du développement mental et corporel.* Note (*) de MM. **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie, et **Jérôme Lejeune**.

Les translocations D $\sim$ G ou D $\sim$ D (D ou groupe IV; G ou groupe VII) trouvées chez des sujets atteints de retard mental et corporel avec ou sans polydysspondylie, ont en commun la participation d'un chromosome D. Les différences phénotypiques qui les séparent suggèrent deux hypothèses : le D en cause n'est pas le même ou la délétion affectant un même D est inégale. La seconde hypothèse paraît la plus recevable.

A mesure que se multiplient les exemples de translocation par fusion centrique entre chromosomes acrocentriques, la diversité des signes phénotypiques qui les accompagnent se confirme. Cette diversité justifie un essai d'interprétation. L'observation suivante en fournit l'occasion.

Observation. — L'enfant G. né le 11 mars 1954, le deuxième d'une série de 4 (♀ ♂ ♂ ♀) avait retenu l'attention par le retard du sourire (2e mois), des difficultés d'alimentation du 10e au 14e mois, un retard de la marche (18 mois) et surtout de l'acquisition du langage. Il était issu d'une famille normale. La grossesse, troublée au premier mois par quelques pertes sanglantes, s'était poursuivie et achevée normalement.

1. *Lors du premier examen à 6 ans et 10 mois* il pèse 16,300 kg et mesure 1,07 m. Par rapport aux critères moyens il lui manque environ 11 cm et 6 kg. Périmètre crânien : 49,5 cm.

a. Cette hypotrophie n'est compliquée d'aucune malformation radioclinique. L'âge osseux est un peu en retard; la selle turcique presque fermée.

b. L'âge mental se situe entre 3 ans et demi et 4 ans (tests sans langage Borel-Maisonny).

c. Le retard de l'acquisition du langage est plus grave que celui qu'on aurait pu attendre du retard mental. Il ne tient pas à un retard de l'audition.

d. Les examens complémentaires habituels en tels cas, en particulier oculaires, métaboliques, chromatographiques, palmoscopiques ne décèlent pas d'anomalies. Tracé E. E. G. : présence de quelques bouffées lentes postérieures de voltage modéré.

e. Les examens cellulaires donnent les résultats suivants : chromatine nucléaire buccale : masculine; indice de segmentation des noyaux des granulocytes, abaissé [I. S. N. = 272 (100)]. Caryotypes (*fascia lata*) : sur 50 cellules : 32 normales (*pl.* I); 18 à 45 chromosomes (*pl.* II). Ces dernières se distinguent par l'absence de 2 D et la présence d'un néochromosome proche des 7-8 par ses dimensions mais à centromère médian. Ce néochromosome est considéré comme le résultat d'une fusion centrique entre 2 D. L'une des paires du groupe D est formée de deux éléments parfaitement homotypiques et conformes d'après leurs signes

conventionnels au 13. L'homotypie des composants de l'autre paire est plus discutable. Il semble s'agir d'un 14 et d'un 15 plutôt que de deux homologues bien que cette dernière éventualité soit recevable en raison de l'origine zygotique très vraisemblable de ce mosaïcisme : normal/D ∾ D.

2. *Lors d'un deuxième examen à* 8 *ans et* 11 *mois*, l'écart avec la normale apparut plus marqué : 19,500 kg; 1,15 m; âge de l'intelligence (avec rectification de Zazzo) : 5 ans (Q. I. = 0,56). Le retard de l'acquisition du langage s'était amendé en partie sous l'influence peut-être de mesures éducatives.

Les contrôles du père, de la mère, des frères et sœurs du proposant permirent de vérifier l'absence de signes morbides, d'anomalies dermatoglyphiques et l'intégrité de leurs caryotypes.

Discussion. — Les observations de translocation par fusion centrique de deux acrocentriques se répartissent en deux groupes.

A. Les unes s'accompagnent d'anomalies graves du développement. Quatre exemples sont caractéristiques.

1. Le premier ouvrit le chapitre des aberrations chromosomiques structurales de l'Homme ([1]). Il concernait un enfant dont l'hypotrophie harmonieuse s'accompagnait d'un retard de l'éveil intellectuel et du langage, d'anomalies vertébro-costales (polydysspondylie) et de calcification du ligament interclinoïdien.

Une boucle cubitale hypothénarienne droite, un abaissement de l'indice de segmentation nucléaire des granulocytes (237-262) complétaient cet ensemble. Avec l'âge la débilité s'accentua. Les valeurs suivantes furent obtenues à 8 ans, 3 semaines : taille : 1,08 m; poids : 15,950 kg; Q. I. = 0,72. A 9 ans et 5 mois : taille : 1,14 m; poids : 17 kg; Q. I. = 0,67.

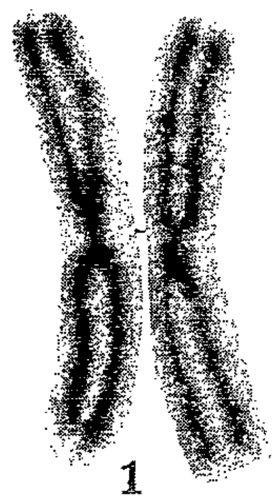
L'analyse caryotypique (*fascia lata* et sang) décela une translocation D ∾ G hétérozygote. L'identification possible par leurs signes conventionnels de deux 13 et de deux 21 conduisit à suggérer une translocation D ∾ 22, le D étant un 14 ou un 15.

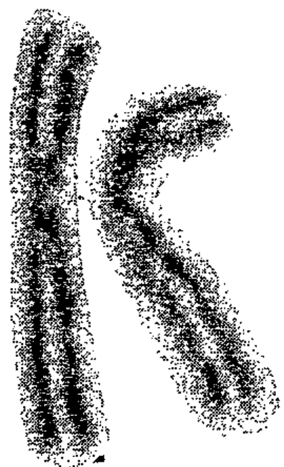
Le père, la mère, les deux sœurs étaient indemnes d'anomalies radiocliniques; les caryotypes (sang) de la mère et d'une des sœurs — celui du père ne put être obtenu — étaient normaux.

2. Le second ([2]) fut observé chez la mère de six enfants. Elle s'accompagnait surtout de retard de l'éveil intellectuel et de l'acquisition du langage, du développement physique, sans polydysspondylie mais avec calcification du ligament interclinoïdien chez un des enfants. Une translocation D ∾ G fut trouvée chez la mère et les 1er, 2e, 3e et 5e de ses enfants. Le 4e était normal; le 6e mongolien. Ce dernier trisomique 21 classique n'était pas transloqué. Il est donc probable que le D ∾ G était un D ∾ 22 à moins d'admettre la coïncidence fortuite d'une aberration paternelle réalisant un spermatozoïde diplo 21.

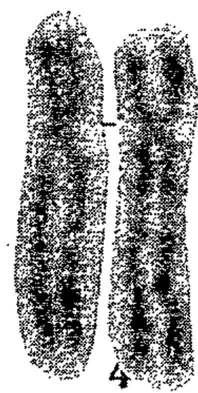
PLANCHE I.



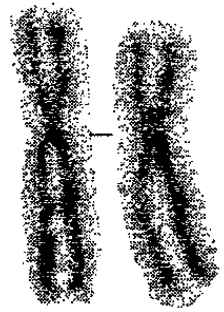

1

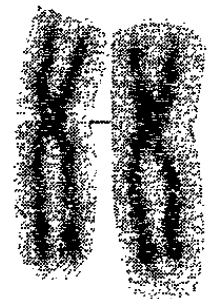


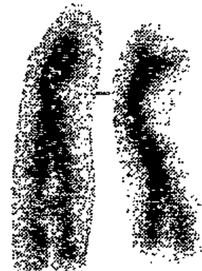

3


4

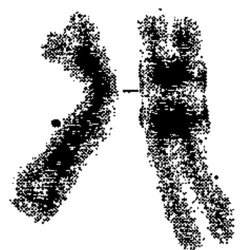

5


6


7


8

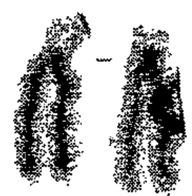

9


10


11

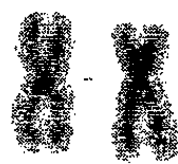

12


X


13


14


15

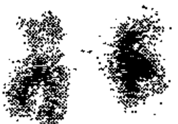

16

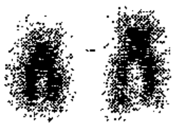

17


18


19


20

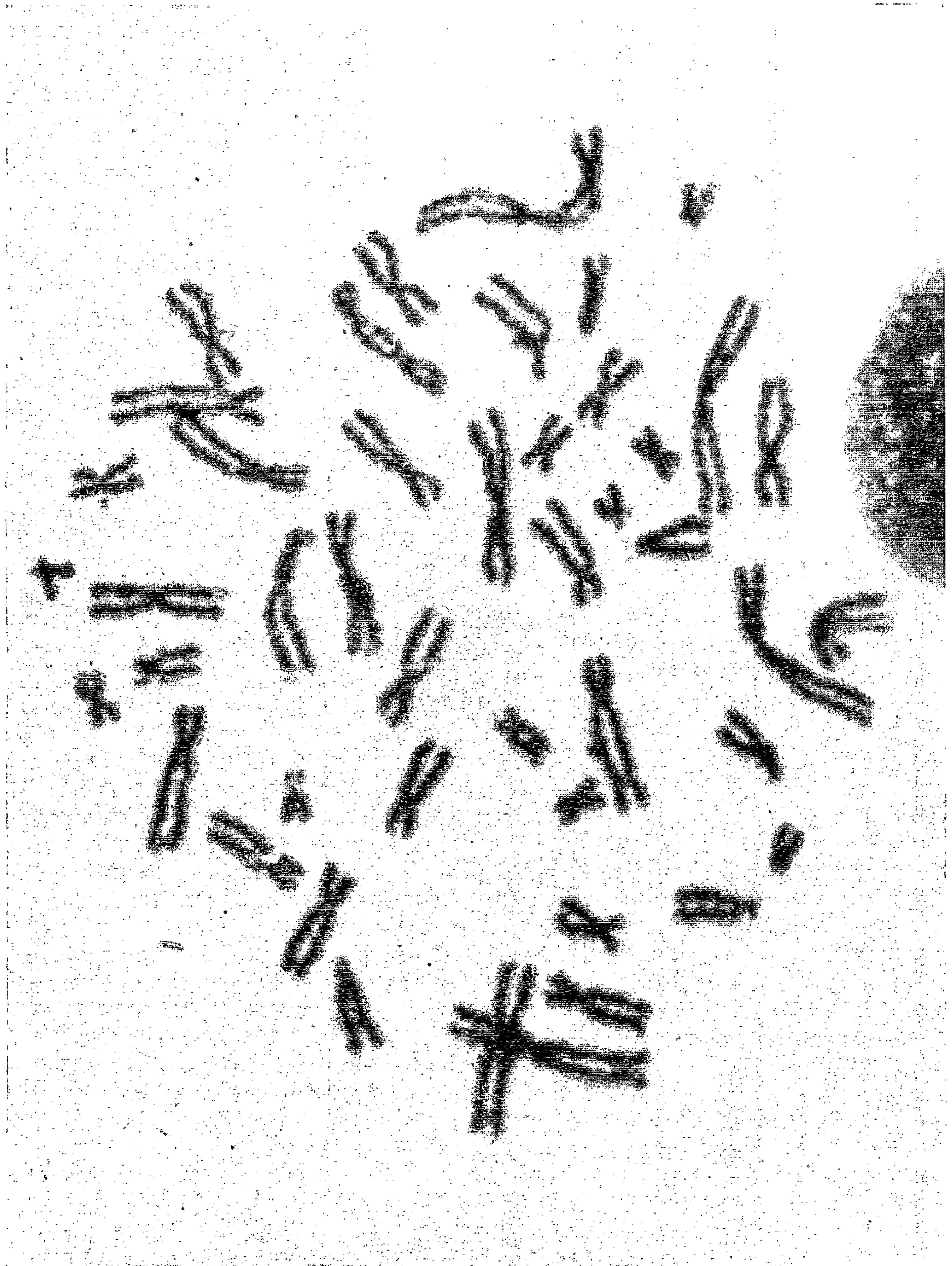

21


22

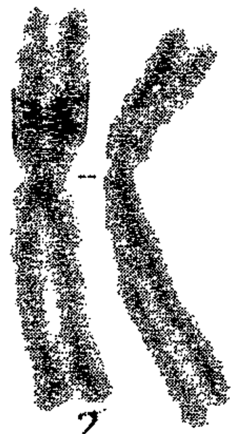

Y

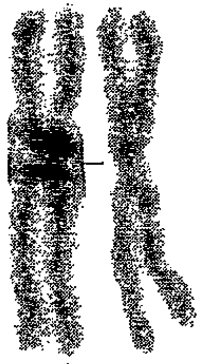
**

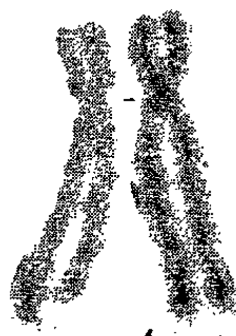
Planche II.

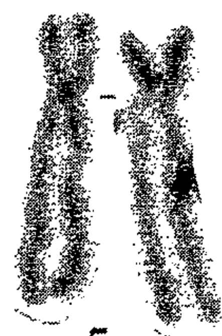



1

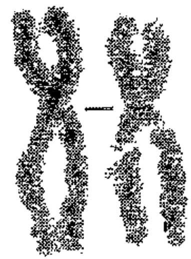

2


3


4


5


6


7


8


9


10

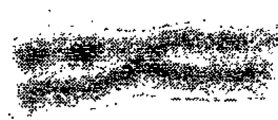

11


12

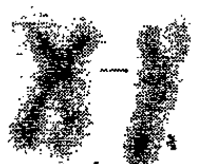

X


13


14


15


16


17


18


19


20


21


22


Y

3. Le troisième ([3]) est celui d'une translocation D ∼ D contemporaine de retard et d'anomalies du développement mental et corporel avec syndrome polydysspondylique. Cet ensemble morbide existait à la fois chez une femme et sa fille. Il était très évocateur de celui de l'observation 1. La fille était atteinte en outre d'une dyschondrostéose héritée de son père comme un caractère dominant. Un frère était décédé à deux mois de méningite. Un autre, présumé bien portant, ne put être étudié. Les auteurs retinrent comme vraisemblable une translocation 14 ∼ 15.

B. Les autres ne mentionnent aucun signe phénotypique accompagnant la translocation.

Cette particularité a été signalée tout d'abord chez un sujet XXY dont le s. de Klinefelter n'était pas modifié par une translocation D ∼ D ([4]). Elle a été confirmée par des familles comportant la transmission de génération en génération de diverses translocations entre autres 21 ∼ D ([5]), D ∼ D ([6]). Ce sont des translocations hétérozygotes et balancées, donc entre hétérologues.

Une variété D ∼ D transmise sans conséquences apparentes doit nécessairement être formée d'éléments hétérologues. Si elle était formée de deux homologues les descendants affectés ne pourraient être que trisomiques ou monosomiques pour le D en cause c'est-à-dire gravement malformés ou inviables.

Les familles 21 ∼ D attirent l'attention par la coïncidence de plusieurs cas de mongolisme, le 21 libre pouvant ségréger avec le 21 ∼ D et donner un gamète diplo 21. Il en résulte des mongoliens « à 46 chromosomes » qui ne semblent pas différents des trisomiques 21 classiques.

L'apparition dans une famille D ∼ D d'un trisomique D avec translocation D ∼ D est beaucoup plus exceptionnelle ([7]).

Ces translocations familiales coïncident parfois avec une autre aberration chromosomique : D ∼ G par exemple et XXY ([8]). Une telle observation traduit peut-être une « interaction chromosomique » ou sous deux formes différentes une même prédisposition familiale. Le s. de Klinefelter ne se distinguait par aucun signe particulier.

C. L'opposition entre ces deux groupes est moins absolue qu'il ne semble de prime abord.

Des transloqués D ∼ 21 parents « normaux » de mongoliens peuvent parfois se distinguer par leurs structures épidermiques palmaires (triradius *t* central) ([9]).

Dans une autre observation ([10]) la mère D ∼ 21 du mongolien est une hypotrophique avec fissure palatine incomplète et intelligence inférieure à la moyenne; deux frères D ∼ 21 du mongolien ont une ressemblance frappante.

D'autre fois encore ([6]) des transloqués équilibrés de la même famille se distinguent par certaines anomalies que d'autres ne portent pas.

D'un point de vue théorique ces différences phénotypiques entre transloqués étaient prévisibles ([11]) : différences interfamiliales suivant le milieu génotypique et la valeur génique de la délétion contemporaine de l'élimination d'un centromère; différences intrafamiliales suivant le milieu génotypique.

D. Ces possibilités admises, la confrontation des quatre observations ci-dessus permet de rattacher leurs anomalies phénotypiques à une délétion et de discuter l'origine chromosomique de celle-ci. Les observations 1 et 3 font état toutes deux du même tableau radioclinique. La première est un exemple de translocation D $\sim$ G, la seconde de translocation D $\sim$ D, transmise par la mère à sa fille. Ces trois sujets ont en commun un chromosome D. Il est légitime de penser qu'une même délétion de ce même chromosome D est en cause.

L'observation 4 est celle d'une translocation D $\sim$ D avec mosaïcisme : normal/D $\sim$ D. L'enfant en cause fut étudié parce qu'il ressemblait étrangement par son habitus, par le retard du développement corporel et mental et de l'acquisition du langage à l'enfant de l'observation 1. La polydysspondylie faisait défaut. Il n'est pas excessif d'expliquer ces analogies par une délétion d'un même chromosome D et l'absence de polydysspondylie par une perte chromosomique moindre ou par les effets atténuants du mosaïcisme.

Si l'on étend cette interprétation à l'observation 2 la perte de substance génique de cette translocation D $\sim$ G affecterait aussi un chromosome D.

E. La confrontation de ces observations conduit ainsi à localiser sur un chromosome D la délétion responsable des anomalies décrites. Ce premier point acquis peut-on serrer de plus près le problème et préciser le D en cause.

D'après les signes conventionnels les observations 1, 3 et 4 mettent le 13 hors de cause. Sur les caryotypes de l'observation 4 en particulier apparaît une paire de 13 très caractéristiques et homotypiques. Cependant il n'est pas impossible qu'une élimination de satellites par fusion centrique soit compensée par la satellisation compensatrice de chromosomes qui normalement en sont privés ou peu pourvus. Si l'on ne tenait pas compte de cette difficulté le chromosome serait un 14 ou un 15. Leur distinction, qui sera peut-être aidée un jour par l'épreuve de thymidine ^{3}H ([12]), est actuellement impossible. Mais les traits communs aux sujets décrits, l' « air de famille » des enfants des observations 1 et 4 laissent entendre que le D en cause est peut-être bien le même. Il s'agirait alors d'une délétion juxtacentrique du grand bras d'un 14 ou d'un 15. De l'étendue de cette délétion dépendraient ou non les anomalies vertébrales.

La génétique mendélienne nous a révélé les effets létaux ou sublétaux de mutations ponctuelles. La génétique chromosomique nous révèle peu à peu des exemples d'aneuploïdies ou de délétions compatibles avec la vie.

Ainsi s'élabore peu à peu la conception d'un assemblage de zones chromosomiques actives et inactives, ou inactivées, et se dessinent des perspectives topologiques ([13]).

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade et M. Gautier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3636.

([2]) P. S. Moorhead, W. J. Mellman et Ch. Wenar, *Amer. J. Hum. Genet.*, 13, 1961, p. 32-46.

([3]) J. de Grouchy, J. C. Mlynarski, P. Maroteaux, M. Lamy, G. Deshaies C. Benichou et Ch. Salmon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1614.

([4]) J. Lejeune, R. Turpin et J. Decourt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2468.

([5]) L. S. Penrose, J. R. Ellis et D. A. Delhanty, *Lancet*, ii, 1960, p. 409.

([6]) S. Walker et R. Harris, *Brit. Med. J.*, 1962, 2 [5296 : 25-26].

([7]) K. Oikawa, J. M. Gromults, K. Hirschhorn et J. Novins, *Human. Chr. Newsletter* 7, no 11.

([8]) Institut de Progénèse, Obs. no 293.

([9]) L. S. Penrose et J. D. A. Delhanty, *Ann. Hum. Genet. Lond.*, 25, 1961, p. 243.

([10]) J. L. German III, A. P. de Mayo et A. G. Bearn, *Amer. J. Hum. Genet.*, 14, 1962, p. 31).

([11]) R. Turpin et J. Lejeune, *Lancet*, i, 1961, p. 616.

([12]) E. Therman, K. Patau, R. I. de Mars, D. W. Smith et S. L. Inhorn, *Portugaliæ Acta Biol.*, A, 7, nos 3-4, 1963, p. 211.

([13]) Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat no 5272/*r* et du National Institute of Health (contrat no B 4322),

(*Institut de Progenèse*, 15, *rue de l'École-de-Médecine, Paris*, 6e.)

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Évolution des tumeurs induites chez le Hamster par inoculation intrapéritonéale des cultures de cellules* BHK 21/13. Note (*) de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Pierre Lépine.

On sait que diverses sous-lignées de la souche clonale de fibrocytes de reins de jeune Hamster syrien [(1), (2)], désignée BHK 21/13 (2), à prédominance diploïde jusqu'à la 450e génération (3), induisent des tumeurs chez cet animal, alors que les cellules n'ont pas été expérimentalement inoculées par un virus carcinogène.

L'inoculation sous la peau du Hamster adulte d'une quantité relativement faible de cellules considérées comme normales a provoqué l'apparition, en 10 à 66 jours selon les conditions, de fibrosarcomes à cellules multinucléées, essaimant occasionnellement dans les poumons (4). Des nodules tumoraux ont été produits aussi par l'inoculation intradermique d'un million de cellules dans la poche jugale (3); par cette même voie et en même nombre, des cellules de diverses souches normales poussent, mais n'ont pas donné de tumeurs (5).

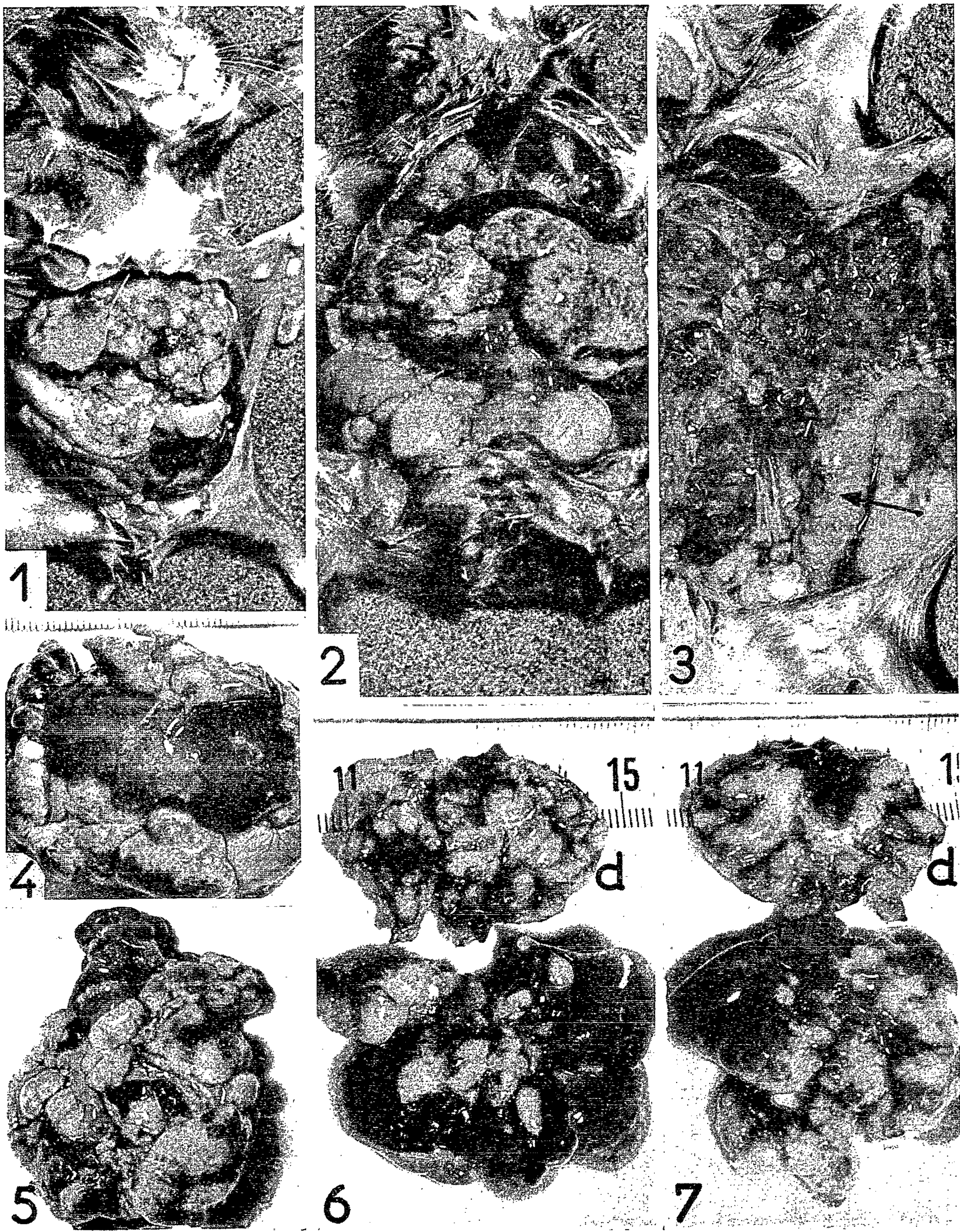
Par la voie intrapéritonéale, 10 millions de cellules BHK 21/13 n'ont pas induit de tumeur, après trois mois; cependant, en culture continue, des variantes apparaissent, qui peuvent initier de grosses tumeurs sous la peau; il n'en est pas de même si la souche a été transformée par le virus du polyome : elle provoque alors des nodules sur le péritoine, les intestins le foie; à partir de ceux-ci une forme ascitique est individualisée qui, par un inoculum de 10 millions de cellules, entraîne le développement d'une ascite tuant en 6 à 7 jours, principalement par hémorragie, car les métastases ne sont pas fréquentes (6).

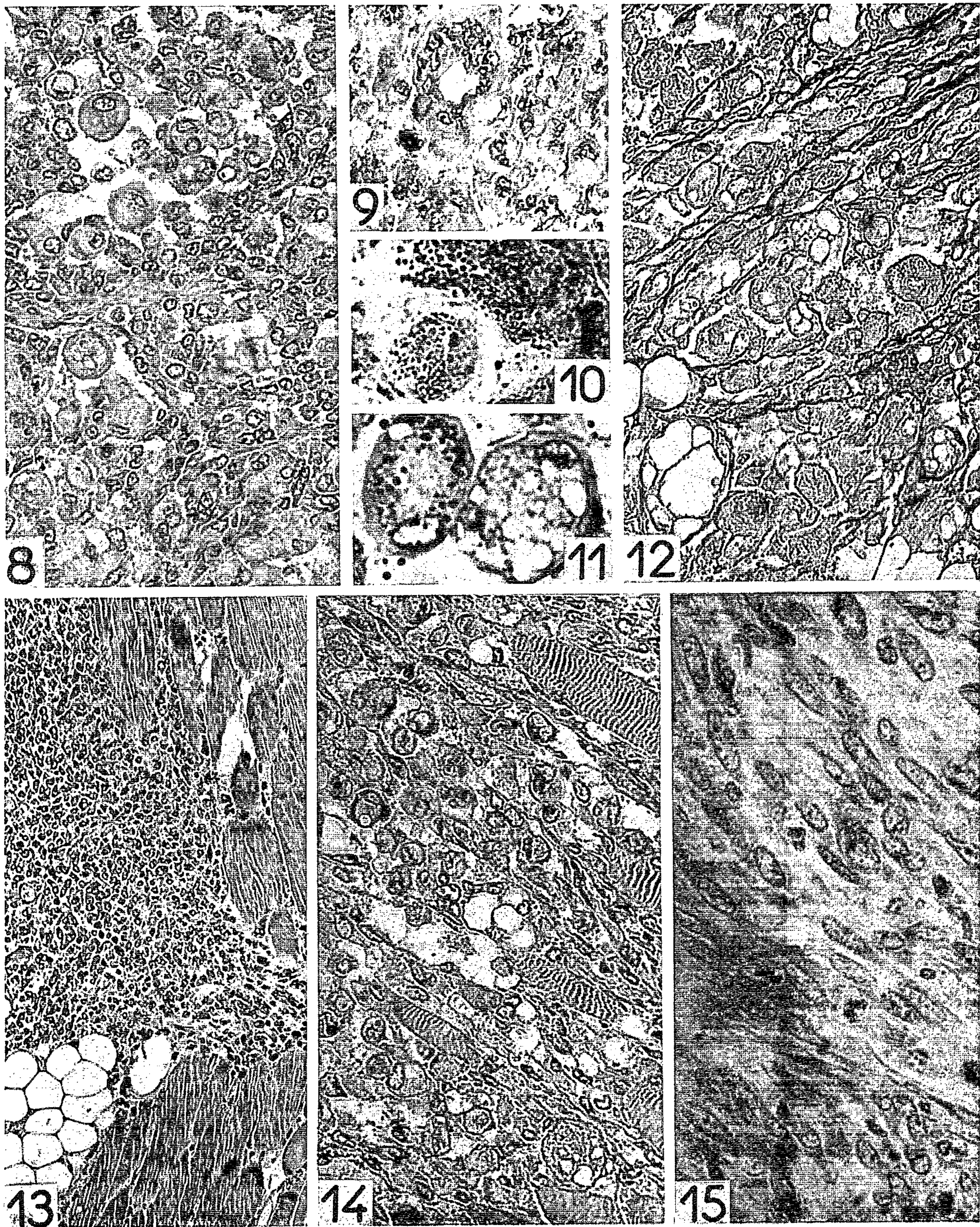
Enfin, il vient d'être montré (7) que des fibrosarcomes hémorragiques sont formés sous la peau en trois à quatre semaines par 10 000 cellules BHK 21/13 et en six à huit semaines par 1000 cellules, ou par celles d'une

Explication des Figures.

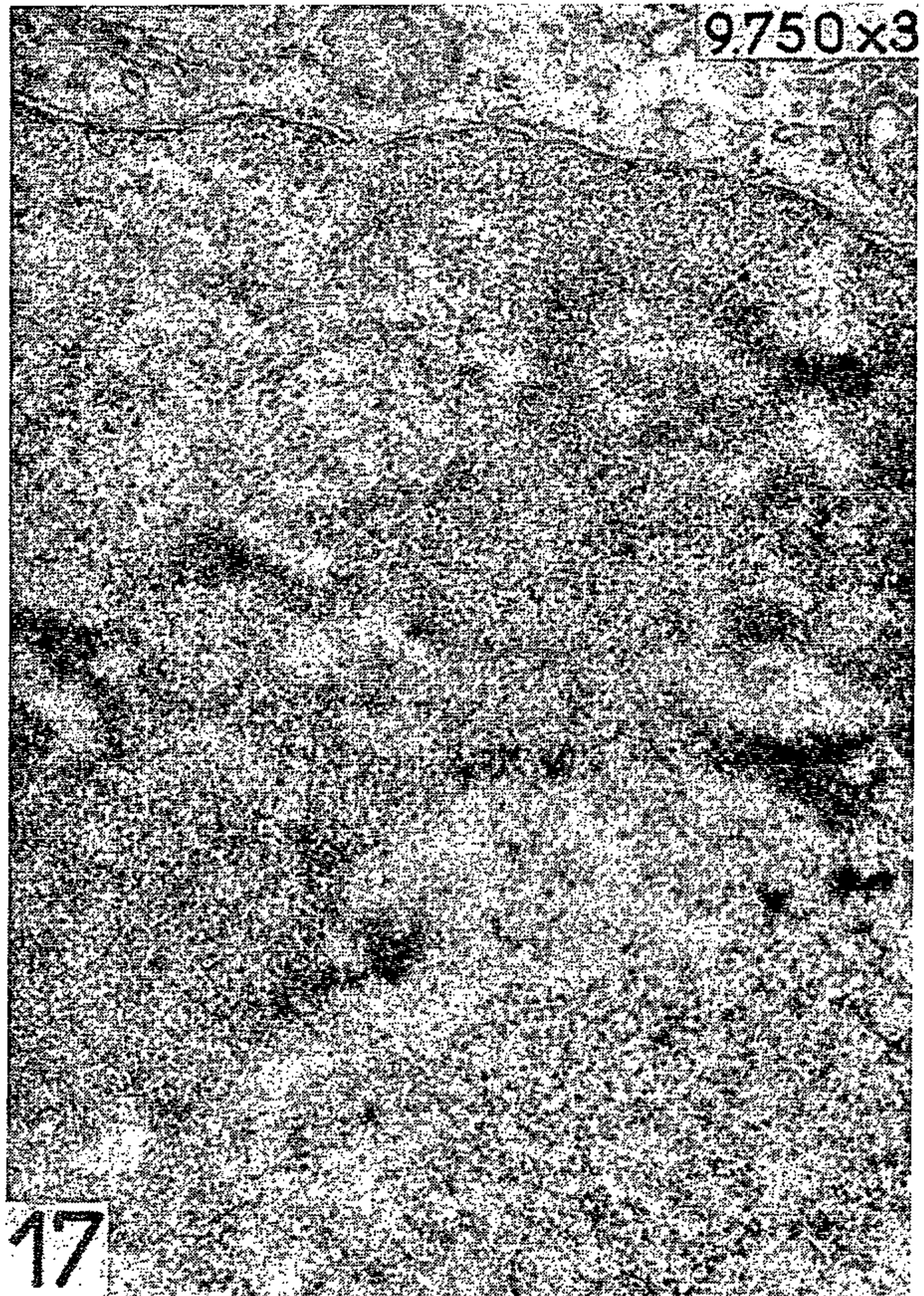
Fig. 1 à 7. — Cancer intra-abdominal du Hamster : 1, primocancer, mort en 16 jours; 2, 2e passage, mort en 22 jours; 3, 1er passage, mort en 18 jours, invasion du rachis et de la paroi abdominale, la flèche montre la section de la nappe cancéreuse; 4 à 7, foie à 22, 16 et 21 jours; 6 et 7, foie et diaphragme *d* : 6, face postérieure; 7, face antérieure.

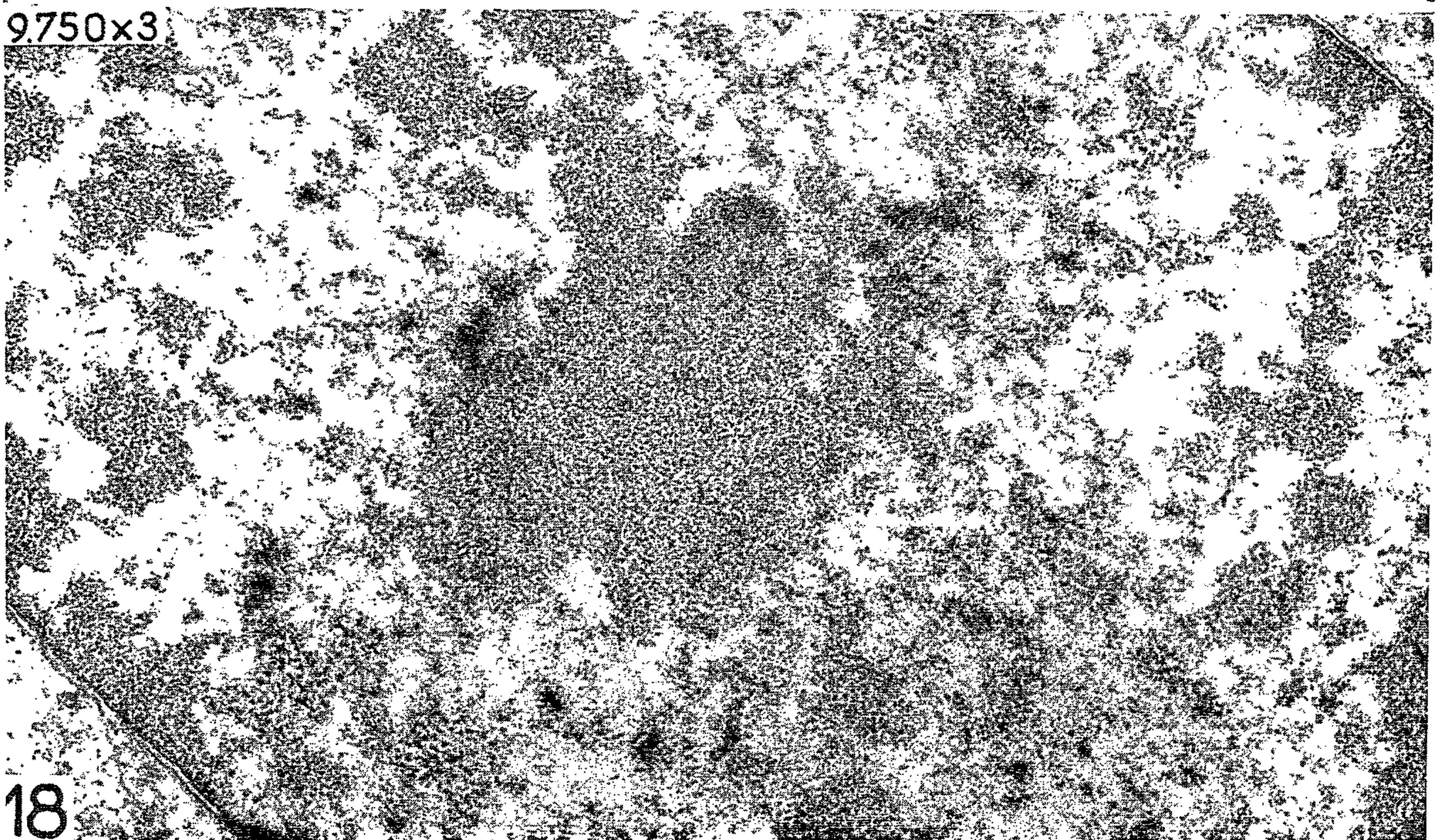
Fig. 8, 9 à 15. — Rate, fix. Bouin, 8 et 9, color. hémalun-éosine; 12, color. hématoxyline phosphomolybdique au dioxane; 10 et 11, mésentère : 10, fix. formol-calcium, coupe à congélation, color. Soudan III-hémalun; 11, fix. Bouin alcoolique, color. PAS-hémalun (témoin : digestion par la ptyaline); 13 et 14, diaphragme; 15, rachis : Bouin, hémalun-éosine.


1
2
3
4
5
6
7
11
15
d
11
d


8
9
10
11
12
13
14
15


9.750×3
16


9.750×3
17


9.750×3
18

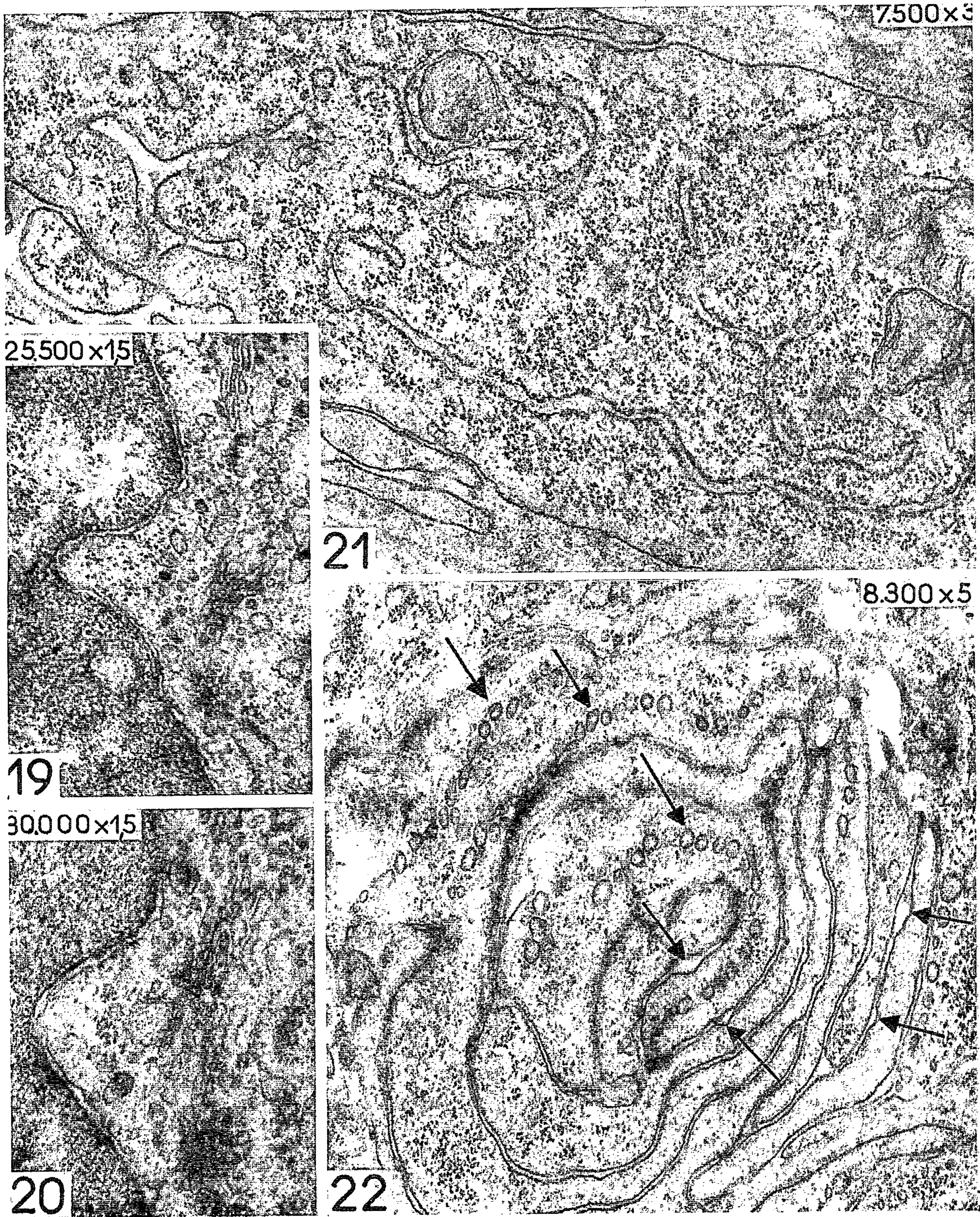

7.500×3
25.500×1,5
19
30.000×1,5
20
21
8.300×5
22

Fig. 16 à 22. — Fix. Pallade-Millonig, inclusion Epon, coupes ultraminces colorées à l'acétate d'uranyl alcoolique; microscope électronique Hitachi; explications dans le texte.

autre souche de fibrocytes, 1BH3, isolée du rein de Hamster d'un jour; mais il suffit de 100 à 10 cellules lorsqu'elles proviennent de clones hautement tumorigènes préalablement sélectionnés : il n'y a plus de différence significative entre ceux-ci et les lignées résultant de la transformation cancéreuse opérée par le virus du polyome. Ainsi, des fibrosarcomes sont provoqués en quelques semaines sous la peau ou dans la poche jugale par inoculation d'un nombre suffisant de cellules, en l'absence supposée d'un virus, résultat retrouvé d'ailleurs dans divers laboratoires [*voir* (3), etc.].

Or, la sous-lignée BHK 21/13 dont nous disposons s'est révélée très hautement carcinogène d'emblée, par inoculation intrapéritonéale au Hamster syrien jeune ou adulte, mâle ou femelle. Les cancers obtenus présentent des caractères histogénétiques et expérimentaux qui sont résumés dans cette Note; bactériologiquement stériles, ils offrent l'intérêt d'être associés à un virus, différent de celui du polyome, ayant des particularités qui feront l'objet d'un autre travail. La souche BHK 21/13 provient du Service de M. Lépine et de M. Atanasiu, qui l'avaient reçue de M. Stoker. Elle est entretenue, dans notre laboratoire, en culture sur verre, par trypsination et passages en milieu Eagle modifié (ETC), avec 10 % de sérum de Veau (1); les milieux sont fournis par l'Institut Pasteur.

1° Au 22e passage, des cultures de 4 jours, prélevées par râclage ménagé, sont inoculées avec leur milieu par voie intrapéritonéale à quatre hamsters de 66 à 110 g (environ 3 millions de cellules); ils meurent avec d'énormes cancers généralisés de la cavité abdominale, en 18 à 24 jours. Au 28e passage, une expérience analogue est faite avec des cultures de 2 jours sur six hamsters de 52 à 133 g : ils meurent de la même façon en 17 à 21 jours. L'expérience est alors renouvelée avec une culture de 2 jours, provenant à nouveau du Service de M. P. Lépine et de M. Atanasiu, transportée scellée et inoculée aussitôt, sans pollution virale possible : cinq hamsters inoculés, de 74 à 109 g, sont atteints du même cancer abdominal généralisé : un est sacrifié au dix-neuvième jour, les autres meurent en 29 à 38 jours. Enfin, nous avons cultivé des fibrocytes issus des cancers induits et constitué une souche cancéreuse H 54 : au 4e passage, six hamsters inoculés, de 54 à 126 g, meurent de même, en 13 à 17 jours.

D'autre part, divers cancers induits, entretenus en série par greffe intrapéritonéale chez de nombreux hamsters adultes (injection de 5 ml de suspension en PBS de fins fragments obtenus par broyat sur passoire), gardent les caractères des tumeurs originelles, mais augmentent de virulence; la mort survient sans exception, par généralisation intra-abdominale, souvent avec hémorragie interne, de façon extraordinai-

rement rapide, en 6 à 7 jours (par exemple : souche H 53 au 5e passage, souche H 20 au 8e passage) : ces tumeurs abdominales solides poussent et tuent dès lors aussi vite que les tumeurs ascitiques résultant de la transformation due au virus du polyome. Bien entendu, par inoculation sous la peau, les tumeurs qui dépassent le volume d'un œuf, évoluent beaucoup plus lentement.

2° Les cellules BHK 21/13 cultivent à la surface du péritoine et des viscères, les infiltrent, constituent de nombreux nodules, puis d'énormes masses cancéreuses. Les localisations les plus précoces sont le petit épiploon, le hile du foie, le diaphragme; une grosse masse tumorale envahit l'hypocondre gauche, unissant la rate, l'estomac, le foie, le pancréas; les amas du grand épiploon finissent par empaqueter les anses intestinales grêles (*fig.* 1 et 2). L'invasion du foie peut devenir extrêmement considérable (*fig.* 4 à 7), comme celle du diaphragme, même sur ses deux faces (*fig.* 6 et 7); elle se propage aussi au rachis, aux fosses iliaques, aux annexes génitales, à la paroi abdominale qui est couverte de nodules, voire d'une nappe dépassant parfois le demi-centimètre d'épaisseur (*fig.* 3, *flèche*). Il y a assez souvent métastase dans le médiastin et une partie de la paroi thoracique, mais non dans les ganglions périphériques, ni dans les poumons, les glandes génitales, les reins. Les cellules du sang et de la moelle osseuse ne semblent rien présenter de particulier. Les masses cancéreuses, blanc jaunâtre, assez riches en graisses (résultat de trois dosages : 11,3, 18,8, 18,8 g % du poids sec), deviennent fortement hémorragiques.

3° L'analyse histogénétique, qu'a bien voulu vérifier et éclairer M. J. Delarue, décèle un pléomorphisme remarquable et des potentialités multiples. Il s'agit de sarcomes polymorphes présentant, selon les organes infiltrés, des aspects fort différents, peut-être adaptatifs : alors que se voient des zones apparemment indifférenciées, le type d'histiocytosarcome prédomine, avec individualisation de grandes cellules arrondies (*fig.* 8 à 12) et de volumineux plasmodes à couronne de nombreux noyaux périphériques (*fig.* 9) : de tels éléments, rappelant aussi le type xanthomateux, accumulent des lipides (*fig.* 10), qu'ils prennent sans doute surtout aux masse épiploïques, et du glycogène (*fig.* 11). Là, s'observent des zones d'active destruction musculaire par de petites cellules (*fig.* 13 et 14); ici s'édifient des charpentes fibrillaires (*fig.* 12), ou se constituent des nappes d'invasion fibrosarcomateuse (*fig.* 15), voire léiomyosarcomateuse.

4° L'étude par les méthodes cytologiques classiques, et conjointement par microscopie électronique, décèle les signes d'une intense activité métabolique suivie de dégénérescence. Les noyaux (*fig.* 16 à 18) sont initialement très hyperchromatiques, avec margination importante et parfois invaginations profondes et étroites, dans lesquelles s'insinuent des chondriosomes; le nucléole est hyperplasique, bourgeonnant, essaimant

dans le nucléoplasme; dans celui-ci, les plages de « grandes particules», de 25 à 30 mμ sont abondantes. Aux stades évolués, les noyaux sont en grande partie vides. L'appareil de Golgi, très développé, déprimant la membrane nucléaire, émet de nombreuses vésicules golgiennes (*fig.* 19 et 20); il est représenté en plusieurs régions de la périphérie d'un même noyau, sans qu'il y ait polarisation. Le réticulum endoplasmique (*fig.* 21 et 22), d'abord rugueux et abondant, se fragmente et finalement se résout en vésicules lisses, tandis que le hyaloplasme est chargé de très abondantes granulations, ribosomes et fins granules. Des nodules, à lamelles grossièrement concentriques, montrent des stades de fragmentation du réticulum en chapelets de petites vésicules de l'ordre de 45 à 75 mμ (*fig.* 22, *flèches*) : elles paraissent correspondre aux « annulate lamellæ » décrites par divers auteurs dans le matériel normal ou cancéreux [*voir* ([8])]; elles semblent, ici, résulter d'une évolution dégénérative du réticulum endoplasmique. Le chondriome subit, en rapport avec l'évolution d'un virus, des altérations qui feront l'objet d'une autre étude.

En somme, la cellule clonale BHK 21/13 de notre sous-lignée, à laquelle est associé un virus, est à la fois profondément altérée dans ses ultrastructures et hautement carcinogène. Elle fait cependant preuve, après inoculation intrapéritonéale chez le Hamster, où elle détermine des cancers à évolution aiguë, de plusieurs potentialités histogénétiques.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) M. Stoker et I. Macpherson, *Virology*, 14, 1961, p. 359.
([2]) I. Macpherson et M. Stoker, *Virology*, 16, 1962, p. 147.
([3]) I. Macpherson, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 795.
([4]) V. Defendi, J. Lehman et P. Kraemer, *Virology*, 19, 1963, p. 592.
([5]) G. E. Foley et A. H. Handler, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 94, 1957, p. 661; *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 76, 1958, p. 502; G. E. Foley, A. H. Handler, R. A. Adams et J. M. Craig, *Nat. Cancer Inst. Monogr.*, 7, 1962, p. 173.
([6]) F. K. Sanders et B. O. Burford, *Nature*, 201, 1964, p. 786.
([7]) T. Gotlieb-Stematsky et R. Shilo, *Virology*, 22, 1964, p. 314.
([8]) V. C. Chambers et R. S. Weiser, *J. Cell. Biol.*, 21, 1964, p. 133.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne, 7, quai Saint-Bernard et Centre de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUIN 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est invitée à l'INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRON DIFFRACTION AND CRYSTAL DEFECTS qui aura lieu à Melbourne en août 1965.

Le CONSEIL NATIONAL DES RECHERCHES, de Rome, signale que le PRIX CHRISTOPHE COLOMB, de 5 000 000 de lires, sera décerné en 1964 à des travaux relatifs aux Télécommunications, et invite l'Académie à présenter, avant le 31 juillet, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. LOUIS LEPRINCE-RINGUET : *Physique appliquée aux industries du vide et de l'électronique*, par GEORGES-ALBERT BOUTRY. Tome II : *L'Électron dans les solides. Émission des électrons. Tubes électroniques. Semi-conducteurs.*

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Biologie et humanisme* (*Les Essais*, CXII), par JEAN ROSTAND.

2° *Introduction à la physique des particules élémentaires*, par R. E. MARSHAK et E. C. G. SUDARSHAN; traduit par J. M. LÉVY-LEBLOND.

3° Probabilités, statistique, recherche opérationnelle; section A : *Théorie des probabilités. Fonctions caractéristiques*, par E. LUKACS; traduit par A. ROSENGARD.

4° *Électronique quantique. Comptes rendus de la 3e Conférence internationale*, par PIERRE GRIVET et N. BLOEMBERGEN (Tomes 1 et 2).

5° Commissariat à l'énergie atomique : Rapport C. E. A. n° 2298. *Détermination des sections efficaces de quelques réactions nucléaires intervenant dans les effets du rayonnement cosmique*, par MURRY ALLEN TAMERS

(Thèse, Paris). Rapport n° R 2375. *Contribution à l'étude de la diffusion moléculaire de la lumière. Utilisation d'un laser comme source lumineuse*, par LUCIEN SLAMA (Thèse, Paris). Rapport n° R 2424. *Contribution à l'étude de l'oxydation du cobalt et de son protoxyde dans l'air aux températures élevées*, par MARIE-GENEVIÈVE VALLÉE (Thèse, Paris).

6° *The journal of the Indian Botanical Society* (Volume XLII A). *Maheshwari commemoration volume.*

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **PAUL LÉVY**, élu Membre de la Section de Géométrie le 20 avril 1964 en remplacement de M. JACQUES HADAMARD, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 3 juin 1964, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre libre, en remplacement de M. *Louis Hackspill*, décédé.

62 Membres de l'Académie sont présents.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour
Nombre de votants.....	62	61
	Nombre de suffrages.	
M. René Lucas..............	23	41
M. Maurice Letort...........	11	10
M. Jean Verne..............	8	4
M. Henri Normant..........	7	—
M. Jean-Albert Gautier......	5	—
M. Auguste Loubatières......	3	2
M. Guillaume Valette........	3	2
M. André Metz.	2	—
M. Alexandre M. Monnier....	—	2

M. **RENÉ LUCAS**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

....

DÉSIGNATIONS.

MM. **Robert Courrier**, **Roger Heim** et **Jacques Millot** sont désignés pour représenter l'Académie au 11th *Pacific Science Congress* qui aura lieu à Tokyo du 22 août au 10 septembre 1966.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du **Comité National Français de Géographie** : sont adjoints à la délégation précédemment formée pour l'Assemblée générale de l'Union géographique internationale qui aura lieu à Londres en juillet 1964 : Mlle **Yvonne Beigbeder**, Mme **Jacqueline Bonnamour**, MM. **Pierre Bruyelle**, **Jean Cabot**, Mme **Raymonde Caralp**, M. **Michel Coquery**, Mme **Françoise Cribier**, Mlle **Yvonne Dewolf**, MM. **Henri Elhaï**, **André Libault**, **Roger Livet**, **Raymond Pebayle**, **Jean-Pierre Pinot**, **Jean Pitié**, **Victor Prévot**, **Henri Smotkine**, **Jean-René Vanney**.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés des zéros des polynomes d'Hermite et de Legendre.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

I. Les polynomes d'Hermite $H_n(x)$ sont solutions de l'équation

$$\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + ny = 0, \tag{1}$$

où n est un entier positif.

Leurs zéros sont réels et distincts, nous nous proposons d'en signaler quelques propriétés.

Posons

$$y(x) = e^{\frac{x^2}{2}} u(x),$$

il apparaît que $u(x)$ satisfait à l'équation

$$\frac{d^2u}{dx^2} + (1 - x^2 + 2n)\, u \equiv \frac{d^2u}{dx^2} + B(x)\, u = 0, \tag{2}$$

qui admet l'intégrale particulière

$$u(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x). \tag{3}$$

Supposons $|x| \leqq 1$; alors

$$1 - x^2 + 2n \geqq 2n.$$

Envisageons l'équation

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2nu \equiv \frac{d^2u}{dx^2} + A(x)\, u = 0 \tag{4}$$

Avec $|x| \leqq 1$, on a $A(x) \leqq B(x)$; dès lors entre deux zéros consécutifs d'une intégrale de (4) se situe au moins un zéro d'une intégrale de (2), du moins s'il en existe sur $[-1, +1]$.

Or, (4) admet l'intégrale

$$u(x) = \sin\left(\sqrt{2n}\, x - \varphi\right), \qquad \varphi = \text{Cte},$$

de zéros

$$x_k = \frac{\varphi + k\pi}{\sqrt{2n}}, \qquad k \text{ entier} \geqq 0.$$

Il en résulte que $H_n(x)$ qui figure dans l'expression (3) d'une intégrale de (2), admet au moins un zéro situé entre α et $\alpha + \left(\pi/\sqrt{2n}\right)$ si, pour n donné, on peut trouver α tel que α et $\alpha + \left(\pi/\sqrt{2n}\right)$ appartiennent à $[-1, +1]$.

Supposons l'entier n impair : $H_n(x)$ admet le zéro $x = 0$, les autres étant distribués symétriquement par rapport à $x = 0$.

Posons $\alpha = \varepsilon$, ε étant un réel positif arbitrairement petit; il apparaît que le zéro non nul de plus petit module de $H_n(x)$ admet la borne supérieure $(\pi/\sqrt{2n}) + \varepsilon$, quel que soit $\varepsilon > 0$ arbitrairement petit; notons que cela implique $n \geq 5$.

Posons maintenant que l'entier n est pair : $H_n(x)$ ne possède pas le zéro $x = 0$, ses zéros étant d'ailleurs toujours distribués symétriquement par rapport à ce point. Prenons $\alpha = -(1/2)(\pi/\sqrt{2n})$; il apparaît que sur l'intervalle

$$\left]-\frac{1}{2}\frac{\pi}{\sqrt{2n}},\quad +\frac{1}{2}\frac{\pi}{\sqrt{2n}}\right[,$$

$H_n(x)$ possède au moins deux zéros, si $n \geq 2$. Dans cette hypothèse, une borne supérieure du zéro de plus petit module de ce polynome est donc $(1/2)(\pi/\sqrt{2n})$.

II. Les polynomes de Legendre $P_n(x)$ satisfont à l'équation

$$(1 - x^2)\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + n(n+1)y = 0, \tag{5}$$

où n est un entier positif. Les zéros des polynomes $P_n(x)$ sont réels, distincts et appartiennent à l'intervalle $]-1, +1[$.

En posant

$$y = \frac{z}{\sqrt{1 - x^2}},$$

il apparaît que $z(x)$ est solution de l'équation

$$\frac{d^2z}{dx^2} + \frac{z}{1 - x^2}\left[n(n+1) + \frac{1}{1 - x^2}\right] \equiv \frac{d^2z}{dx^2} + B(x)\,z = 0, \tag{6}$$

dont une intégrale particulière est

$$\sqrt{1 - x^2}\,P_n(x). \tag{7}$$

Supposons $|x| < 1$, alors

$$n(n+1) + \frac{1}{1 - x^2} > n(n+1).$$

Envisageons l'équation

$$\frac{d^2z}{dx^2} + n(n-1)\,z \equiv \frac{d^2z}{dx^2} + A(x)\,z = 0. \tag{8}$$

Avec $|x| < 1$, on a $A(x) < B(x)$; si donc une intégrale particulière de (8) admet deux zéros strictement compris entre -1 et $+1$, entre ces zéros se situera au moins un zéro d'une intégrale de (6) donc un zéro de $P_n(x)$ en raison de (7).

Comme (8) admet l'intégrale

$$\sin\left(\sqrt{n(n+1)}\,x - \varphi\right), \qquad (\varphi = \mathrm{Cte}),$$

on voit que si, pour n fixé, on peut trouver α tel que α et $\alpha + \left[\pi/\sqrt{n(n+1)}\right]$ soient strictement compris entre -1 et $+1$, $P_n(x)$ admet au moins un zéro entre ces deux nombres.

En raisonnant comme il a été fait pour les polynomes d'Hermite, il apparaît que si n est *impair*, supérieur ou égal à trois, le zéro non nul de plus petit module de $P_n(x)$ admet la borne supérieure $\left[\pi/\sqrt{n(n+1)}\right] + \varepsilon$, si petit que soit le positif ε, et que si n est *pair* le zéro de plus petit module de $P_n(x)$, pour $n \geqq 2$, admet la borne supérieure $(1/2)\left[\pi/\sqrt{n(n+1)}\right]$.

(*) Séance du 25 mai 1964.

ALGÈBRE. — *Sur une équivalence de catégories abéliennes.*

Note (*) de M. **André Roux**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Soit U un objet d'une catégorie abélienne **C**. $X \rightsquigarrow \mathrm{Hom}(U, X)$ est un foncteur de **C** dans la catégorie des Hom (U, U)-modules. On donne ici une condition suffisante pour que ce foncteur soit pleinement fidèle.

Soit U un objet d'une catégorie abélienne **C**; on désigne par $\hat{U}$ l'anneau $\mathrm{Hom}_{\mathbf{C}}(U, U)$. Pour tout objet X de **C**, le groupe abélien $\mathrm{Hom}_{\mathbf{C}}(U, X)$ est canoniquement muni d'une structure de $\hat{U}$-module à droite; on désigne par U(X) ce $\hat{U}$-module. $X \rightsquigarrow U(X)$ est ainsi un foncteur additif, covariant et exact à gauche de **C** dons la catégorie $\mathbf{Mod}^d(\hat{U})$ des $\hat{U}$-modules à droite.

Par définition, pour que ce foncteur soit *fidèle*, il faut et il suffit que U soit un générateur de la catégorie **C** ([1]). Le but de cette Note est de donner un critère pour que ce foncteur soit *pleinement fidèle* et, par suite, détermine une équivalence de **C** sur une sous-catégorie pleine de $\mathbf{Mod}^d(\hat{U})$.

Soit **C** une catégorie abélienne à sommes directes et limites inductives exactes ([2]). Sur **C**, le foncteur $\varinjlim$ est exact et commute aux 2-produits fibrés. Dans la suite, U désigne un *générateur* de **C**.

Soient X et Y des objets de **C** et $\varphi : U(X) \rightarrow U(Y)$ un $\hat{U}$-homomorphisme. On désigne par R l'ensemble des morphismes $k : K \rightarrow Y$ (où $i : K \rightarrow X$ est un sous-objet de X) tels que la restriction de φ au sous-$\hat{U}$-module U (K) de U(X), soit $U(k)$ [c'est-à-dire tels que $\varphi U(i) = U(k)$]. Il est évident que $o : O \rightarrow Y$ appartient à R, qui n'est donc pas vide. On ordonne R par la *relation de prolongement* $\prec$ $((k' : K' \rightarrow Y) \prec (k : K \rightarrow Y))$ si et seulement si $k' = kj$, où j est l'inclusion du sous-objet K′ de X dans le sous-objet K.

Lemme. — *L'ensemble ordonné* R *est inductif.*

En effet, soit $(k_\alpha : K_\alpha \rightarrow Y)_{\alpha \in A}$ une famille filtrante croissante dans R. D'après l'exactitude du foncteur $\varinjlim$, on a $\varinjlim_A K_\alpha = \sup_A K_\alpha = K$, où $i : K \rightarrow X$ est le sous-objet de X, borne supérieure de la famille filtrante croissante des sous-objets $(i_\alpha : K_\alpha \rightarrow X)_{\alpha \in A}$ de X. Soient $j_\alpha : K_\alpha \rightarrow K$ les inclusions canoniques : il existe un unique morphisme $k : K \rightarrow Y$ prolongeant la famille $(k_\alpha)_{\alpha \in A}$ (i. e. telle que $k_\alpha = kj_\alpha$ pour tout $\alpha \in A$). Il faut montrer que, pour tout morphisme $u : U \rightarrow K$, on a $\varphi(iu) = ku$. Pour ceci, soit $\overset{-1}{u}(K_\alpha) \begin{smallmatrix} \xrightarrow{s_\alpha} U \\ \xrightarrow[u_\alpha]{} K_\alpha \end{smallmatrix}$ l'image réciproque de $j_\alpha : K_\alpha \rightarrow K$ par u; $\left(\overset{-1}{u}(K_\alpha)\right)_{\alpha \in A}$ est une famille filtrante croissante de sous-objets de U. D'après l'exactitude

du foncteur $\varinjlim$, on a

$$U = \sup_{\Lambda} \overset{-1}{u}(K_{\alpha}) = \varinjlim_{\Lambda} \overset{-1}{u}(K_{\alpha}) \qquad \text{et} \qquad u = \varinjlim_{\Lambda} u_{\alpha}.$$

Or, pour tout $\alpha \in A$ et pour tout $v : U \to \overset{-1}{u}(K_{\alpha})$, on a

$$kus_{\alpha}v = k_{\alpha}u_{\alpha}v = \varphi(i_{\alpha}u_{\alpha}v) = \varphi(ius_{\alpha}v) = \varphi(iu)s_{\alpha}v,$$

car φ est un $\hat{U}$-homomorphisme. Par suite, U étant un générateur de **C**, on en déduit $kus_{\alpha} = \varphi(iu)s_{\alpha}$. On a alors

$$ku = \varinjlim_{\Lambda}(kus_{\alpha}) = \varinjlim_{\Lambda}(\varphi(iu)s_{\alpha}) = \varphi(iu).$$

Ceci achève la démonstration.

THÉORÈME. — *Soit* **C** *une catégorie abélienne à limites inductives exactes et* U *un générateur de* **C**. *Le foncteur* $X \rightsquigarrow U(X)$ *de* **C** *dans* $\mathbf{Mod}^d(\hat{U})$ *est pleinement fidèle.*

Soient X et Y des objets de **C**. Il suffit de démontrer que, pour tout $\hat{U}$-homomorphisme φ de $U(X)$ dans $U(Y)$, il existe un unique morphisme $f : X \to Y$ tel que $\varphi = U(f)$. L'unicité résulte immédiatement du fait que U est un générateur de **C**. D'après le lemme précédent, il existe un morphisme $k : K \to Y$ maximal dans R, où $i : K \to X$ est un sous-objet de X et $\varphi U(i) = U(k)$. Supposons $K \neq X$. U étant un générateur de **C**, il existe un morphisme $u : U \to X$ non factorisé par i; soit $\overset{-1}{u}(K) \begin{smallmatrix} \xrightarrow{w} K \\ \xrightarrow[v]{} U \end{smallmatrix}$ l'image réciproque de $i : K \to X$ par u. Pour tout morphisme $u_K : U \to \overset{-1}{u}(K)$, on a

$$kwu_K = \varphi(iwu_K) = \varphi(uvu_K) = \varphi(u)vu_K,$$

car φ est un $\hat{U}$-homomorphisme. Par suite, on a $kw = \varphi(u)v$. Soit

$$\begin{matrix} K \xrightarrow{e_K} \\ U \xrightarrow[e_U]{} \end{matrix} K \oplus U \begin{matrix} \xrightarrow{p_K} K \\ \xrightarrow[p_U]{} U \end{matrix}$$

le produit et la somme directs de U et K. Soit $j : L = \operatorname{Im}(u) \vee K \to X$ la borne supérieure de K et $\operatorname{Im}(u)$; j est l'image de $u\Sigma i : K \oplus U \to X$ et telle que $\begin{matrix} K \xrightarrow{e_K} \\ U \xrightarrow[e_U]{} \end{matrix} K \oplus U \xrightarrow{q} L$ soit somme fibrée de $\overset{-1}{u}(K) \begin{smallmatrix} \xrightarrow{w} K \\ \xrightarrow[v]{} U \end{smallmatrix}$. Il existe donc un unique morphisme $h : L \to Y$ tel que $k = hqe_K$ et $\varphi(u) = hqe_U$ (on a $jq = u\Sigma i$). On va montrer que, pour tout morphisme $m : U \to L$, on a $hm = [\varphi(jm)]$. Soit $P \begin{smallmatrix} \xrightarrow{a} K \oplus U \\ \xrightarrow[b]{} U \end{smallmatrix}$ le produit fibré de $\begin{smallmatrix} K \oplus U \xrightarrow{q} \\ U \xrightarrow{} \end{smallmatrix} L$; q étant un épimorphisme, il en est de même de b. Par suite, il suffit de montrer que $hmb = \varphi(jm)b$. Or, pour tout morphisme $u_P : U \to P$, on a

$$\begin{aligned} hmbu_P = hqau_P = hq(e_Kp_K + e_Up_U)\,au_P = kp_Kau_P + \varphi(u)\,p_Uau_P = \varphi(ip_Kau_P) \\ + \varphi(up_Uau_P) = \varphi(ui(e_Kp_K + e_Up_U)\,au_P) = \varphi(jqau_P) = \varphi(jm)\,bu_P. \end{aligned}$$

Comme U est générateur de **C**, on en déduit que $hmb = \varphi(jm)b$, d'où $hm = \varphi(jm)$. Donc $h : L \to Y$ appartient à R et majore strictement $k : K \to Y$, car i ne factorise pas u. Ceci est contradictoire. On a donc $K = X$ et le théorème est prouvé.

Soit U un objet d'une catégorie **C** à sommes directes. Pour tout objet X de **C**, soit $q_X : U^{(\mathrm{Hom}(U, X))} \to X$ le morphisme défini par $q_X e_x = x$ pour tout $x \in \mathrm{Hom}(U, X)$. Si φ est une application de Hom (U, X) dans Hom (U, Y), on désigne par Φ le morphisme de $U^{(\mathrm{Hom}(U, X))}$ dans $U^{(\mathrm{Hom}(U, Y))}$ défini par $\Phi e_x = e_{\varphi(x)}$ pour tout $x \in \mathrm{Hom}(U, X)$. Sous les hypothèses du théorème, on a le corollaire suivant :

COROLLAIRE. — *Pour tout* U-*homomorphisme* φ *de* U (X) *dans* U (Y), *il existe un unique morphisme* $f : X \to Y$ *tel que* $q_Y \Phi = f q_X$.

(*) Séance du 4 Mai 1964.

(1) *Cf.* A. GROTHENDIECK, *Tôhoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(2) *Cf.* A. GROTHENDIECK, *op. cit.* (axiome AB 5).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Q-solutions faibles d'équations différentielles opérationnelles non linéaires.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Solutions presque périodiques et pseudo-aléatoires d'une certaine classe d'équations différentielles opérationnelles non linéaires par la méthode de Galerkine.

1. Données du problème.

a. Données spatiales. — Soit H un espace de Hilbert séparable, muni d'un produit scalaire $\langle \ | \ \rangle$ et d'une norme $\| \ \|$. A est un opérateur linéaire de H dans H, non nécessairement borné, autoadjoint et strictement positif ($A \geq \alpha I$ où $\alpha > 0$). B est un opérateur non linéaire :

(i) borné;

(ii) accrétif : $\mathcal{R}é\langle Bu \,|\, u\rangle \geq 0$;

(iii) monotone : $\mathcal{R}é\langle Bu - Bv \,|\, u - v\rangle \geq 0$.

b. Données temporelles. — L'espace de Besicovitch $\mathcal{B}^2(0, \infty ; H)$ l'espace de Bass $\mathcal{T}(0, \infty ; H)$, les ensembles $Q(0, \infty ; H)$ et $\tilde{Q}(0, \infty ; H)$, et l'opérateur de $\mathcal{B}^2$-dérivation sont définis dans ([1]), ([1]) et ([6]). On donne une fonction $f(t) \in Q(0, \infty ; H)$ possédant une $\mathcal{B}^2$-dérivée $f'(t) \in Q(0, \infty ; H)$. On suppose que la Q-fonction $f(t)$ est parfaite vis-à-vis de l'opérateur B [*cf* ([6])].

Dans tout ce qui suit, pour fixer les idées, on supposera que H est un espace de Hilbert réel, que $Bu = \beta \| u \|^{\sigma} u$ (où β et σ sont des réels positifs) et que $f(t)$ est un élément de $\mathring{Q}(0, \infty ; H)$. Alors l'opérateur B et la fonction $f(t)$ vérifient toutes les conditions exigées. On considère l'espace $\mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$ engendré par la $\mathring{Q}$-fonction $f(t)$, défini dans ([6]). Cet espace est structuré en un Hilbert avec le produit scalaire $\mathcal{M}\langle g(t) \,|\, h(t)\rangle$ et la norme $||| g ||| = \{\mathcal{M} \| g(t) \|^2\}^{1/2}$, où $\mathcal{M}$ désigne l'opérateur de moyenne temporelle asymptotique :

$$\mathcal{M}\varphi(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \varphi(t)\, dt$$

2. Position du problème. Interprétation.

a. Position du problème. — On cherche une fonction $u(t)$ possédant une $\mathcal{B}^2$-dérivée $u'(t)$ telles que

$$A^{\frac{1}{2}} u(t) \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H), \qquad A^{\frac{1}{2}} u'(t) \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$$

et vérifiant

$$(\star) \begin{cases} \mathcal{M}\left\{\langle u'(t) \,|\, \Phi(t)\rangle + \left\langle A^{\frac{1}{2}} u(t) \,\middle|\, A^{\frac{1}{2}} \Phi(t)\right\rangle + \langle Bu(t) \,|\, \Phi(t)\rangle\right\} = \mathcal{M}\langle f(t) \,|\, \Phi(t)\rangle, \\ u(0) = u_0 \in H \end{cases}$$

pour toute fonction $\Phi(t)$ telle que $A^{1/2}\Phi(t) \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$.

b. Interprétation. — C'est la recherche d'*une* classe de solutions *faibles* du problème de Cauchy attaché à l'équation différentielle opérationnelle suivante :

$$u'(t) + Au(t) + Bu(t) = f(t).$$

Le mot « faible » doit être interprété dans le sens de la topologie de l'espace $\mathcal{B}^2(o, \infty; H)$: $u'(t)$ est la $\mathcal{B}^2$-dérivée de $u(t)$, et la relation précédente n'est vérifiée qu'à l'addition près d'une $\mathcal{B}^2$-fonction nulle au second membre, même si $Au(t)$ existe [*cf* ([5])].

3. Théorème d'unicité. — *Dans cette classe de solutions faibles, la solution du problème posé, si elle existe, est unique.*

Démonstration. — Soient $u(t)$ et $v(t)$ deux solutions du problème. Posons $w(t) = u(t) - v(t)$. Nous avons

$$\mathfrak{M}\left\{\langle w'(t) \mid \Phi(t)\rangle + \left\langle A^{\frac{1}{2}} w(t) \,\middle|\, A^{\frac{1}{2}} \Phi(t)\right\rangle + \langle Bu(t) - Bv(t) \mid \Phi(t)\rangle\right\}.$$

Prenons $\Phi(t) = w(t)$, nous obtenons

$$\mathfrak{M}\left\{\langle w'(t) \mid w(t)\rangle + \left\| A^{\frac{1}{2}} w(t)\right\|^2 + \langle Bu(t) - Bv(t) \mid u(t) - v(t)\rangle\right\} = o.$$

Comme d'une part les Q-fonctions $w'(t)$ et $w(t)$ sont orthogonales, d'autre part l'opérateur B est monotone, l'égalité précédente montre que : $|||A^{1/2} w||| = o$.

Dans cette démonstration, la condition initiale n'intervient pas. Autrement dit, les solutions de (*) qui correspondent à un même second membre et à des conditions initiales différentes sont équivalentes.

4. Théorème d'existence. — Utilisons la méthode de Galerkine.

a. Définition des solutions approchées. — Soit $\{\psi_j\} \in \mathcal{D}(A^{1/2})$ une base orthonormée de H. Nous définissons la solution approchée par $u_m(t) = \sum_{i=1}^{m} g_i(t)\psi_i$, où les fonctions numériques $g_i(t)$ *dépendant en fait de m*, sont données par le système différentiel ordinaire suivant :

$$(\star\star) \quad \langle u'_m(t) \mid \psi_j\rangle + \left\langle A^{\frac{1}{2}} u_m(t) \,\middle|\, A^{\frac{1}{2}} \psi_j\right\rangle + \langle Bu_m(t) \mid \psi_j\rangle = \langle f(t) \mid \psi_j\rangle.$$

b. Nature des solutions approchées. — Dans l'espace vectoriel $\mathbf{R}^m$, considérons le vecteur $\vec{g}(t)$ ayant pour composantes $g_j(t)$ et le vecteur $\vec{S}(\vec{g})$ ayant pour composantes $S_j = \langle Bu_m \mid \psi_j\rangle$. On démontre facilement que $\vec{S}(\vec{g})$ est monotone dans $\mathbf{R}^m$. Par suite [*cf* ([7])], le système différentiel (**) admet une Q-solution $u_m(t)$ telle que

$$u_m(t) \in \mathfrak{A}(f; \mathfrak{T}, H_m); \qquad u'_m(t) \in \mathfrak{A}(f; \mathfrak{T}, H_m)$$

où H_m est le sous-espace de H engendré par les m premiers vecteurs de base ψ_j.

c. Majorations a priori. — Multiplions (★★) par $g_j(t)$ et sommons en j. Comme l'opérateur B est accrétif nous obtenons l'inégalité de l'énergie :

$$\langle u'_m(t) \mid u_m(t) \rangle + \left\| A^{\frac{1}{2}} u_m(t) \right\|^2 \leq \| f(t) \| . \| u_m(t) \|.$$

Nous en déduirons

$$\left\| \left| A^{\frac{1}{2}} u_m \right| \right\| \leq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \||f|\| \qquad \text{et} \qquad \| u_m(t) \| \leq \| u_0 \| + \frac{M}{\alpha}, \qquad \text{avec} \quad M = \sup_t \| f(t) \|.$$

Comme l'opérateur B est borné, nous obtenons $\||Bu_m|\| \leq$ Cte.

De même, utilisant la monotonicité de l'opérateur B, nous obtenons

$$\left\| \left| A^{\frac{1}{2}} u'_m \right| \right\| \leq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \||f'|\|.$$

d. Convergence des solutions approchées. — Utilisant la faible compacité séquentielle de la boule unité de tout Banach réflexif, on extrait une sous-suite $u_n(t)$ telle que :

$$u_n(t) \rightharpoonup u(t), \qquad A^{\frac{1}{2}} u_n(t) \rightharpoonup A^{\frac{1}{2}} u(t)$$
$$u'_n(t) \rightharpoonup u'(t), \qquad A^{\frac{1}{2}} u'_n(t) \rightharpoonup A^{\frac{1}{2}} u'(t)$$
$$B u_n(t) \rightharpoonup b(t)$$

le symbole $\rightharpoonup$ désignant la limite faible dans $\mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$.

e. Équation reliant $u(t)$ et $b(t)$. — Soit $\Phi(t)$ une Q-fonction telle que $A^{1/2}\Phi(t) \in \mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$. On peut toujours écrire

$$\Phi(t) = \mathcal{B}^2 - \lim_{q \to \infty} \Phi_q(t); \qquad A^{\frac{1}{2}} \Phi(t) = \mathcal{B}^2 - \lim_{q \to \infty} A^{\frac{1}{2}} \Phi_q(t),$$

où $\Phi_q(t)$ est une Q-fonction de la forme $\sum_{j=1}^{q} \varphi_j(t) \psi_j$. Multiplions (★★) par $\varphi_j(t)$, sommons en j de 1 à q ($q \leq n$) prenons la moyenne temporelle, faisons tendre n vers ∞, puis q vers ∞, nous obtenons

$$(\bigstar\bigstar\bigstar) \quad \mathcal{M} \left\{ \langle u'(t) \mid \Phi(t) \rangle + \left\langle A^{\frac{1}{2}} u(t) \middle| A^{\frac{1}{2}} \Phi(t) \right\rangle + \langle b(t) \mid \Phi(t) \rangle \right\} = \mathcal{M} \langle f(t) \mid \Phi(t) \rangle.$$

f. Solution du problème posé. — Pour démontrer que $u(t)$ est bien une solution, il nous reste à prouver que

$$\mathcal{M} \langle b(t) \mid \Phi(t) \rangle = \mathcal{M} \langle Bu(t) \mid \Phi(t) \rangle.$$

La majoration des dérivées temporelles *ne suffit pas.* Nous allons utiliser la monotonicité de l'opérateur B et une technique due à Minty ([2]) [*cf* aussi Lions et Strauss ([3])]. Posons

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{M} \left\{ \left\| A^{\frac{1}{2}} u_n(t) - A^{\frac{1}{2}} \Phi(t) \right\|^2 + \langle B u_n(t) - B\Phi(t) \mid u_n(t) - \Phi(t) \rangle \right\}.$$

Comme $u_n(t)$ est solution de (★★), on a

$$\mathcal{E}_n = \mathfrak{M}\left\{\langle f(t) \mid u_n(t) - \Phi(t)\rangle + \langle u'_n(t) \mid \Phi(t)\rangle - \langle B\Phi(t) \mid u_n(t) - \Phi(t)\rangle - \left\langle A^{\frac{1}{2}}\Phi(t) \,\middle|\, A^{\frac{1}{2}}u_n(t) - A^{\frac{1}{2}}\Phi(t)\right\rangle\right\};$$

Quand n tend vers ∞, cette expression tend vers

$$\mathcal{E} = \mathfrak{M}\left\{\langle f(t) \mid u(t) - \Phi(t)\rangle + \langle u'(t) \mid \Phi(t)\rangle - \langle B\Phi(t) \mid u(t) - \Phi(t)\rangle - \left\langle A^{\frac{1}{2}}\Phi(t) \,\middle|\, A^{\frac{1}{2}}u(t) - A^{\frac{1}{2}}\Phi(t)\right\rangle\right\}.$$

Or $u(t)$ vérifie (★★★). Donc

$$\mathcal{E} = \mathfrak{M}\left\{\left\| A^{\frac{1}{2}}u(t) - A^{\frac{1}{2}}\Phi(t)\right\|^2 + \langle b(t) - B\Phi(t) \mid u(t) - \Phi(t)\rangle\right\}.$$

La monotonicité de l'opérateur B montre que $\mathcal{E}_n$ est une quantité positive. Sa limite $\mathcal{E}$ ne peut donc être négative. Prenons $\Phi(t) = u(t) - \xi\Psi(t)$, avec $\xi > 0$. Alors

$$\mathfrak{M}\left\{\xi^2\left\| A^{\frac{1}{2}}\Psi(t)\right\|^2 + \xi\langle b(t) - B(u(t) - \xi\Psi(t)) \mid \Psi(t)\rangle\right\} \geq 0.$$

Divisons par ξ qui est positif, et faisons tendre ξ vers 0. Comme l'opérateur B est continu, nous obtenons :

$$\mathfrak{M}\langle b(t) - Bu(t) \mid \Psi(t)\rangle \geq 0.$$

De même, prenons $\xi < 0$, nous aurons

$$\mathfrak{M}\langle b(t) - Bu(t) \mid \Psi(t)\rangle \leq 0.$$

Par suite :

$$\mathfrak{M}\langle b(t) \mid \Psi(t)\rangle = \mathfrak{M}\langle Bu(t) \mid \Psi(t)\rangle$$

pour toute fonction $\Psi(t)$ telle que $A^{1/2}\Psi(t) \in \mathfrak{A}(f; \mathfrak{T}, H)$.

L'existence de la solution du problème posé est ainsi prouvée.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. Bass et Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3346.
(2) J.-L. Lions et W. A. Strauss, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3267.
(3) G. J. Minty, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341.
(4) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3800.
(5) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 47.
(6) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3161.
(7) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3430.

(162, *boulevard du Montparnasse, Paris*, 14e.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur l'instabilité des solutions constantes, pour n impair, du système différentiel* $(d^n x_i/dt^n) + \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) = 0$. Note (*) de M. **Aimé Huaux**, présentée par M. Henri Villat.

On établit, à l'aide de la deuxième méthode de Ljapounov, que toute solution constante du système différentiel ci-dessus est instable dès que n est impair. Ces solutions constantes sont les zéros réels des $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$; on les suppose isolés.

Théorème. — *Toute solution constante réelle du système différentiel*

$$\frac{d^n x_i}{dt^n} + \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, p) \tag{1}$$

est instable si les conditions suffisantes suivantes sont remplies :

1° *l'existence, l'unicité et la continuité par rapport aux conditions initiales de la solution générale de* (1) *sont garanties;*

2° *les* p *fonctions* $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$ *sont continues* $\forall(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ *appartenant à un certain domaine comprenant la solution constante envisagée, supposée isolée;*

3° n *est impair et au moins égal à* 3.

Démonstration. — On peut toujours, par une translation convenable, transformer une solution constante de (1) en la solution triviale. Nous supposons cette réduction opérée, d'où

$$\varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, p). \tag{2}$$

Nous admettons donc que les hypothèses du théorème sont vérifiées pour $\forall(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ tel que

$$x_i \in (\alpha_{i1}, \alpha_{i2}), \qquad \alpha_{i1} < 0, \qquad \alpha_{i2} > 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, p).$$

En considérant toutes les possibilités offertes par les signes éventuels des quantités $x_i . \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ ou $\varphi_k(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, on serait amené à envisager plusieurs dizaines de cas particuliers. On peut s'assurer que toutes les démonstrations se déduisent des raisonnements relatifs aux quatre cas suivants :

1. $\left.\begin{array}{l} x_i . \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, \quad x_i \neq 0 \\ \varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \end{array}\right\} (i = 1, 2, \ldots, p);$

2. $\left.\begin{array}{l} x_i . \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) < 0, \quad x_i \neq 0 \\ \varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \end{array}\right\} (i = 1, 2, \ldots, p);$

3. $x_j . \varphi_j(x_1, x_2, \ldots, x_p) < 0, \quad x_i \neq 0, \ 1 \leq j \leq r \quad (i = 1, 2, \ldots, p);$
   $x_k . \varphi_k(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, \quad x_i \neq 0, \ r + 1 \leq k \leq p \quad (i = 1, 2, \ldots, p);$
   $\varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, p);$

4. $\varphi_j(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, \quad x_i \neq 0, \ 1 \leq j \leq r; \quad (i = 1, 2, \ldots, p);$
   $x_k . \varphi_k(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, \quad x_i \neq 0, \ r + 1 \leq k \leq p \quad (i = 1, 2, \ldots, p);$
   $\varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, p).$

Dans tous les cas, nous remplaçons le système (1) par le système équivalent suivant de $n.p$ équations différentielles du premier ordre, si $x_i = x_{i1}$,

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dot{x}_i = \dot{x}_{i1} = x_{i2}, \\ \dot{x}_{i2} = x_{i3}, \\ \dots\dots\dots, \\ \dot{x}_{in} = -\varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_p) \end{array}\right\} \quad (i = 1, 2, \dots, p).$$

Premier cas :

$$\begin{array}{ll} x_i.\varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_p) > 0, \quad x_i \neq 0, & x_i \in (\beta_{i1}, \beta_{i2}), \\ \alpha_{i1} \leqq \beta_{i1} < 0 < \beta_{i2} \leqq \alpha_{i2} & (i = 1, 2, \dots, p), \\ \varphi_i(0, 0, \dots, 0) = 0 & (i = 1, 2, \dots, p). \end{array}$$

En posant $p = 2l + 1$, soit la fonction indéfinie

$$(4)\qquad \begin{aligned} v = {} & \sum_{i=1}^{p} \sigma_{0i} x_{i,n-1} x_{in} \\ & + (-1)^{l-1} \sum_{i=1}^{p} \lambda_{i,2l}^{2l-1} \left[\sum_{s=0}^{l-1} (-1)^s x_{i,1+s} x_{i,n-s} + (-1)^l \frac{1}{2} x_{i,l+1}^2 \right] \\ & + \sum_{i=1}^{p} \sum_{h=1}^{l-1} \lambda_{i,h}^{2h} \sum_{j=0}^{h} (-1)^j x_{i,n-h-j-1} x_{i,n-h+j} \\ & + \sum_{i=1}^{p} \sum_{h=l}^{2l-1} \lambda_{i,h}^{2h} \sum_{j=0}^{n-h-2} (-1)^j x_{i,n-h-j-1} x_{i,n-h+j}, \end{aligned}$$

où σ_{0i}, quantités sans dimension, λ_{ih} $(i = 1, 2, \dots, p;\ h = 1, 2, \dots, 2l)$, qui ont comme dimension l'inverse de t, peuvent être choisies de telle sorte que $\dot{v} = dv/dt$ soit de signe défini. En effet, compte tenu des relations (3), il vient

$$(5)\qquad \begin{aligned} \dot{v} = {} & \sum_{i=1}^{p} \sigma_{0i} x_{in}^2 + (-1)^{l-1} \sum_{i=1}^{p} \lambda_{i,2l}^{2l-1} x_{i1}.\varphi_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}) \\ & + \sum_{i=1}^{p} \sum_{h=1}^{2l-1} \lambda_{i,h}^{2h} x_{i,n-h}^2 - \sum_{i=1}^{p} \sigma_{0i}.x_{i,n-1}.\varphi_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}) \\ & + \sum_{i=1}^{p} \varphi_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}) \sum_{h=1}^{l-1} \lambda_{i,h}^{2h} x_{i,n-2h-1} \\ & + \sum_{i=1}^{p} x_{i1} \sum_{h=l}^{2l-1} \lambda_{i,h}^{2h} (-1)^{h-1} x_{i,n+2l-2h}. \end{aligned}$$

On peut vérifier qu'en prenant σ_0 et $(-1)^{l-1} \lambda_{i,2l}$ positifs $(i = 1, 2, \dots, p)$, $|\lambda_{i,2l}|$ suffisamment grand devant $\sigma_{0,i}$ et $|\lambda_{i,h}|$ $(i = 1, 2, \dots, p$ et $h = 1, 2, \dots, 2l)$, $\dot{v}$ donnée par (5) est définie positive. Dès lors, en vertu d'un théorème de Četaev [1], la solution triviale de (1) est instable.

Deuxième cas :

$$\begin{array}{l} x_i.\varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_p) < 0, \quad x_i \neq 0, \quad \beta_{i1} < x_i < \beta_{i2}, \\ \varphi_i(0, 0, \dots, 0) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, p). \end{array}$$

Il suffit, dans les calculs du premier cas, de prendre $(-1)^{l-1}\lambda_{i,2l}$ négatifs ($i = 1, 2, \ldots, p$) et de ne rien changer d'autre; à nouveau, $\dot{v}$ est définie positive et la solution triviale de (1) est instable.

Troisième cas :

$$\left.\begin{array}{ll} x_j.\varphi_j(x_1, x_2, \ldots, x_p) < 0, & 1 \leqq j \leqq r \\ x_k.\varphi_k(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, & r+1 \leqq k \leqq p \\ \varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 & \end{array}\right\} \begin{array}{c} x_i \neq 0 \quad \text{et} \quad x_i \in (\beta_{i1}, \beta_{i2}) \\ (i = 1, 2, \ldots, p). \end{array}$$

Dans les calculs du premier cas, on prendra $(-1)^{l-1}\lambda_{j,2l}$ négatifs ($j = 1, 2, \ldots, r$) et $(-1)^{l-1}\lambda_{k,2l}$ positifs ($k = r+1, \ldots, p$), sans autre modification; à nouveau, $\dot{v}$ est définie positive, d'où la solution triviale de (1) est instable.

Quatrième cas :

$$\left.\begin{array}{ll} \varphi_j(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, & 1 \leqq j \leqq r \\ x_k.\varphi_k(x_1, x_2, \ldots, x_p) > 0, & r+1 \leqq k \leqq p \end{array}\right\} \begin{array}{c} x_i \neq 0 \quad \text{et} \quad x_i \in (\beta_{i1}, \beta_{i2}) \\ (i = 1, 2, \ldots, p), \end{array}$$
$$\varphi_i(0, 0, \ldots, 0) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, p).$$

Cette fois, dans les calculs du premier cas, on remplace l'expression

$$(-1)^{l-1}\sum_{i=1}^{r}\lambda_{i,2l}^{2l-1}\left[\sum_{s=0}^{l-1}(-1)^s x_{i,1+s}\,x_{i,n-s} + \frac{(-1)^l}{2}x_{i,l+1}^2\right]$$

par la suivante :

$$-\sum_{i=1}^{r}\lambda_{i,2l}^{2l-1}\,x_{in}.$$

Alors, on obtient la dérivée de la nouvelle fonction v par rapport à t en remplaçant, dans (5), l'expression

$$(-1)^{l-1}\sum_{i=1}^{r}\lambda_{i,2l}^{2l-1}\,x_{i1}.\varphi_i(x_{i1}, x_{i2}, \ldots, x_{ip})$$

par la suivante :

$$+\sum_{i=1}^{r}\lambda_{i,2l}^{2l-1}\,\varphi_i(x_{i1}, x_{i2}, \ldots, x_{ip}).$$

En choisissant $\lambda_{j,2l}$ ($j = 1, 2, \ldots, r$) positifs et en ne modifiant pas les autres conditions, $\dot{v}$ est encore définie positive et la solution triviale de (1) est instable.

Remarque 1. — On peut s'assurer que les autres cas ne sont que des variantes ou des combinaisons des quatre cas précédents. On les traite tous en modifiant convenablement le deuxième groupe de termes de v donnée par (4) comme on l'a montré aux 2e, 3e et 4e cas.

Remarque 2. — Dans tous ces raisonnements, on peut remplacer $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ par $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p, t)$ ($i = 1, 2, \ldots, p$), à condition

que les p nouvelles fonctions $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p, t)$ vérifient l'hypothèse 1 et qu'on remplace l'hypothèse 2 par la suivante :

2 *a*. $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p, t) \in C$, $\forall (x_1, x_2, \ldots, x_p, t)$ $x_i \in (\alpha_{i1}, \alpha_{i2})$, $\alpha_{i1} < 0$, $\alpha_{i2} > 0$ $[i = 1, 2, \ldots, p$ et $t \in (0, \infty)]$;

2 *b*. Aucune valeur de t n'annule $\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p, t)$ et, de plus, le signe de ces fonctions est indépendant de t $(i = 1, 2, \ldots, p)$.

Remarque 3. — L'hypothèse 3 ne peut être abaissée, c'est-à-dire que n est au moins égal à 3. On peut le voir à l'aide d'exemples, notamment celui-ci, pour $n = 2$. Soit le système différentiel

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + \varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, p), \tag{6}$$

où

$$\varphi_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, p),$$

avec

$$\Phi(x_1, x_2 \ldots, x_p) > 0, \qquad x_i \neq 0 \quad \text{et} \quad x_i \in (\gamma_{i1}, \gamma_{i2}),$$
$$\gamma_{i1} < 0 \quad \text{et} \quad \gamma_{i2} > 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, p); \qquad \Phi(0, 0, \ldots, 0) = 0.$$

Avec les notations précédentes, soit la fonction définie positive

$$v = \sum_{i=1}^{p} x_{i2}^2 + \Phi(x_{i1}, x_{i2}, \ldots, x_{ip}). \tag{7}$$

On trouve que $\dot{v} = dv/dt$ calculée en tenant compte des équations (3), où $n = 2$, est identiquement nulle. Dès lors, en vertu d'un théorème de Ljapounov ([2]), la solution triviale de (6) est faiblement stable.

(*) Séance du 20 mai 1964.

([1]) N. G. Četaev, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1, 1934, p. 529-531.

([2]) A. M. Ljapounov, *Problème général de la stabilité du mouvement*, p. 259; *Ann. Fac. Sciences de Toulouse*, 2e série, 9, 1907, p. 203-474, traduit par E. Davaux, Gauthier-Villars, Paris.

(*Laboratoire de Mécanique rationnelle de la Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.*)

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Sur une équation fonctionnelle binome.* Note (*) de M. **Dragoslav S. Mitrinović**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Notations. — $S = \{z\}$, un ensemble non vide; L, un opérateur avec $L^n = 1$; f, une fonction; C, l'ensemble des nombres complexes.

Soit

$$L:\ S \to S \quad \text{et} \quad f:\ S \to C.$$

1. Considérons l'équation fonctionnelle binome

$$f(z) = af(Lz), \tag{1.1}$$

avec $a \in C$.

A partir de (1.1), on a le système d'égalités suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} f(z) = af(Lz), \\ af(Lz) = a^2 f(L^2 z), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a^{n-1} f(L^{n-1} z) = a^n f(z). \end{array}\right. \tag{1.2}$$

On en tire

$$f(z) = a^n f(z).$$

On en déduit que l'équation (1.1) a des solutions non triviales si, et seulement si, $a^n = 1$.

Par addition des égalités (1.2), membre à membre, on parvient à

$$nf(z) = \sum_{\nu=1}^{n} a^\nu f(L^\nu z).$$

Si l'on pose

$$\frac{1}{n} f(L^\nu z) = g(L^\nu z),$$

on obtient

$$f(z) = \sum_{\nu=1}^{n} a^\nu g(L^\nu z), \tag{1.3}$$

où g désigne une fonction quelconque à valeurs appartenant à C.

On peut montrer, sans difficulté, que (1.3) est vraiment une solution de l'équation fonctionnelle (1.1).

Ce qui précède permet d'énoncer le résultat suivant :

Théorème. — *La solution générale de l'équation fonctionnelle*

$$f(z) = af(Lz),$$

avec

$$z \in S, \qquad L : S \to S, \qquad f : S \to C, \qquad L^n = 1, \qquad a^n = 1,$$

est représentée par

$$f(z) = \sum_{\nu=1}^{n} a^\nu g(L^\nu z),$$

où g désigne une fonction arbitraire dont les valeurs appartiennent à C.

Dans le cas où $a^n \neq 1$, *cette équation ne possède que la solution triviale.*

Prenons à présent l'équation fonctionnelle

$$(1.4) \qquad f(z) = af(L^p z),$$

où $L^n = 1$ et où $p < n$ est un nombre naturel.

En posant $L^p = \Lambda$, l'équation (1.4) se ramène à

$$(1.5) \qquad f(z) = af(\Lambda z),$$

ce qui est précisément l'équation (1.1), où L est remplacé par un nouvel opérateur Λ.

La solution générale de l'équation (1.5) est

$$f(z) = \sum_{\nu=1}^{\frac{n}{d}} a^\nu g(\Lambda z) = \sum_{\nu=1}^{\frac{n}{d}} a^\nu g(L^{\nu p} z),$$

où a doit satisfaire à la condition $a^{n/d} = 1$ et où d désigne $d = (n, p)$, c'est-à-dire le p. g. c. d.

2. Envisageons maintenant l'équation fonctionnelle binome suivante :

$$(2.1) \qquad f(z_1, z_2, \ldots, z_k) = af(L_1 z_1, L_2 z_2, \ldots, L_k z_k) \qquad (a \in C),$$

où interviennent k opérateurs qui vérifient les conditions

$$L_1^{n_1} = 1, \qquad L_2^{n_2} = 1, \qquad \ldots, \qquad L_k^{n_k} = 1$$

et soit $(n_1, n_2, \ldots, n_k) = d$.

Prenons en considération un ensemble

$$S = \{ (z_1, z_2, \ldots, z_k) \} = \{ Z \}$$

et un opérateur L défini par

$$Lz = (L_1 z_1, L_2 z_2, \ldots, L_k z_k),$$

où $(z_1, z_2, \ldots, z_k) \in S$.

L'équation (2.1) devient alors

$$(2.2) \qquad f(Z) = af(LZ),$$

ce qui est justement l'équation (1.1).

Vu le théorème établi plus haut, la solution générale de la dernière équation est

$$f(Z) = \sum_{\nu=1}^{D} a^{\nu} g(L^{\nu} Z),$$

avec $a^D = 1$, où $D = [n_1, n_2, \ldots, n_k]$ représente le plus petit commun multiple des nombres $n_1, n_2, \ldots, n_k$.

La dernière égalité s'écrit aussi

$$f(z_1, z_2, \ldots, z_k) = \sum_{\nu=1}^{D} a^{\nu} g(L_1^{\nu} z_1, L_2^{\nu} z_2, \ldots, L_k^{\nu} z_k).$$

L'équation fonctionnelle suivante :

$$f(z_1, z_2, \ldots, z_k) = a f(L_1^{p_1} z_1, L_2^{p_2} z_2, \ldots, L_k^{p_k} z_k),$$

avec

$$L_1^{n_1} = 1, \quad L_2^{n_2} = 1, \quad \ldots, \quad L_k^{n_k} = 1, \quad p_\nu < n_\nu \quad (\nu = 1, 2, \ldots, k),$$
$$D = \left[\frac{n_1}{(n_1, p_1)}, \frac{n_2}{(n_2, p_2)}, \ldots, \frac{n_k}{(n_k, p_k)} \right]$$

admet, pour solution générale,

$$f(z_1, z_2, \ldots, z_k) = \sum_{\nu=1}^{D} a^{\nu} g(L_1^{p_1 \nu} z_1, L_2^{p_2 \nu} z_2, \ldots, L_k^{p_k \nu} z_k),$$

avec $a^D = 1$. La fonction g, y intervenant, est quelconque à valeurs appartenant à C.

3. Prenons maintenant en considération l'équation fonctionnelle

$$(3.1) \qquad a_0 f(z) + a_1 f(Lz) + \ldots + a_{n-1} f(L^{n-1} z) = 0,$$

où $a_0, a_1, \ldots, a_{n-1} \in C$.

Si le rang de la matrice

$$A = \begin{bmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_{n-1} \\ a_{n-1} & a_0 & \ldots & a_{n-2} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_2 & a_3 & \ldots & a_1 \\ a_1 & a_2 & \ldots & a_0 \end{bmatrix}$$

est $n-1$, on peut réduire l'équation (3.1) à une équation fonctionnelle binome

$$f(z) = \alpha f(Lz),$$

α étant une solution quelconque de l'équation $x^n - 1 = 0$. Ce fait est obtenu par l'emploi d'un résultat de Segre [1].

Il est intéressant de noter que la matrice A de l'équation fonctionnelle

$$(3.2) \qquad af(z) + bf(Lz) - af(L^2 z) - bf(L^3 z) = 0 \qquad (L^4 z = 1 \text{ et } a, b \neq 0)$$

est de rang $2 (< n - 1 = 3)$ et tout de même l'équation (3.2) est réductible à une équation binome $f(z) = f(L^2 z)$, dont la solution générale est $f(z) = g(z) + g(L^2 z)$.

Ce fait prouve que les équations du type (3.1), dont la matrice A est de rang $n - 1$, ne sont pas seules à posséder la propriété d'être réductibles à une équation fonctionnelle binome. D'autre part, on ne peut pas réduire toute équation (3.1) à une équation binome, comme par exemple :

$$f(z) + f(Lz) + f(L^2 z) = 0.$$

4. Les résultats établis dans cet article généralisent, dans plusieurs directions, un résultat de Ghermănescu [2] et ils sont également en connexion avec un théorème dû à S. B. Presić [3].

On pourrait aussi prendre en considération des équations plus générales que celles examinées plus haut.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) B. Segre, *Rendiconti della Accademia Naz. dei Lincei*, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, serie ottava, 27, 1959, p. 155-161.

(2) M. Ghermănescu, *Ecuaţii funcţionale*, Bucarest, 1961, p. 361-372.

(3) S. B. Prešić, *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série : *Mathématiques et Physique*, no 119, 1963.

(*Institut mathématique, Belgrade, Yougoslavie.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Structure presque kählérienne naturelle sur le fibré tangent à une variété finslérienne.* Note (*) de MM. **Hassan Akbar-Zadeh** et **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note étend aux variétés finslériennes un résultat de P. Tondeur (3) sur une idée de M. Ba Boubakar (4). Les notations sont celles de l'un de nous (1).

1. Soit X une variété finslérienne de dimension n; désignons par :
$V_{2n} = T(X)$ le fibré des vecteurs tangents à X;
p l'application canonique : $z \in V_{2n} \Rightarrow x = pz \in X$;
v le vecteur de $T_x(X)$, défini par z;
g le tenseur métrique finslérien;
D la différenciation absolue dans la connexion finslérienne π.

Nous savons que si U est un ouvert d'un recouvrement de X, muni d'un champ de corepères $\omega_z^U = [\omega^\alpha(z)]$ $(\alpha = 1, 2, \ldots, n)$, l'ensemble $(\omega^\alpha, Dv^\alpha)$ est un champ de corepères sur $\overset{-1}{p}(U)$.

Par la considération des n 1-formes locales,

$$\theta^\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega^\alpha + i Dv^\alpha)$$

nous définissons (2) *une structure presque complexe* sur V_{2n}.

Le *tenseur de structure* étant défini par rapport au corepère $(\theta^\alpha, \theta^{\alpha *} = \bar{\theta}^\alpha)$ adapté à la structure presque complexe par

$$t^\alpha \equiv d\theta^\alpha \quad (\text{mod } \theta^\lambda),$$

nous avons obtenu

$$\boxed{t^\alpha = \frac{i}{8} R^\alpha{}_{0\lambda\mu}\, \theta^{\lambda *} \wedge \theta^{\mu *},}$$

où l'indice o désigne la multiplication contractée par v et où R est le premier tenseur de courbure de la connexion finslérienne.

2. Munissons V_{2n} de la métrique riemannienne

$$\Phi = g_{\alpha\beta}\, \omega^\alpha \omega^\beta + g_{\alpha\beta}\, Dv^\alpha Dv^\beta.$$

La structure presque complexe envisagée est trivialement permutable avec cette métrique riemannienne : V_{2n} se trouve alors douée d'une structure *presque hermitienne* dont la 2-forme fondamentale

$$F = g_{\alpha\beta}\, \omega^\alpha \wedge Dv^\beta$$

est fermée, le calcul étant effectué dans un repère orthonormé de la base X. Ainsi V_{2n} est *presque kählérienne.*

3. D'après un résultat de Nirenberg et Newlander, la nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité.

D'autre part, la condition ($R^{\alpha}{}_{0\lambda\mu} = 0$) est équivalente à la complète intégrabilité du champ des n-plans transversaux aux fibres définis par ($Dv^{\alpha} = 0$).

THÉORÈME. — *Pour que la structure presque kählérienne naturellement associée à la structure finslérienne soit kählérienne, il faut et il suffit que le champ d'éléments de contact défini par* ($Dv = 0$) *soit complètement intégrable.*

Notons que la condition ($R^{\alpha}{}_{0\lambda\mu} = 0$), dans le cas où X est muni d'une structure riemannienne, est équivalente à la nullité de la courbure.

4. V_{2n} admet, par dédoublement de la connexion finslérienne, une connexion presque hermitienne canonique ω dont les éléments, en repères adaptés réels, s'écrivent

$$\omega^{\alpha}_{\beta} = \omega^{\alpha^*}_{\beta^*} = \pi^{\alpha}_{\beta}; \qquad \omega^{\alpha^*}_{\beta} = \omega^{\alpha}_{\beta^*} = 0.$$

Les composantes de la forme de torsion sont

$$\Sigma^{\alpha} = T^{\alpha}; \qquad \Sigma^{\alpha^*} = \Omega^{\alpha}_{0},$$

où T (resp. Ω) désigne la forme de torsion (resp. de courbure) de la connexion finslérienne π.

Si maintenant V_{2n} est kählérienne, Σ se réduit à

$$\Sigma^{\alpha} = T^{\alpha}; \qquad \Sigma^{\alpha^*} = D_0 T^{\alpha}{}_{\beta\gamma} Dv^{\beta} \wedge \omega^{\gamma}.$$

La connexion ω que nous introduisons est distincte de la première connexion canonique de A. Lichnerowicz.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) H. AKBAR-ZADEH, *Ann. Éc. Norm. sup.*, (3), 80, 1963, p. 1-79.
(2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions*, p. 219.
(3) P. TONDEUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 407.
(4) B. BOUBAKAR, *Thèse* (à paraître).

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie*, *Paris*, 5e.)

VISCOPLASTICITÉ. — *Détermination de la concentration limite des mixtures homogènes.* Note (*) de M. **Wlodzimierz Parzonka**, présentée par M. Henri Villat.

1. Les propriétés viscoplastiques apparaissent à partir d'une concentration limite s'_{lim} (la concentration s' étant égale au rapport du poids sec au poids total de la mixture); c'est une caractéristique importante des mélanges sol-eau. Pour $s' < s'_{\text{lim}}$ ces mixtures se comportent, en général, comme des systèmes à deux phases. Pour $s' > s'_{\text{lim}}$ les particules solides se trouvent assez rapprochées pour mettre en jeu l'attraction moléculaire; l'ensemble devient alors homogène et se comporte comme un matériau doué d'une certaine rigidité. La viscosité apparente augmente rapidement avec s' et varie avec la vitesse d'écoulement.

2. Le mouvement laminaire des mixtures homogènes est bien décrit [*cf.* ([5])] par le modèle de Bingham : $\tau = \tau_0 + \eta_p\, dv/dr$ (τ_0, tension limite de cisaillement; η_p, viscosité plastique; dv/dr, gradient de vitesse), ou par celui de De Waele-Ostwald : $\tau = k\,(dv/dr)^n$.

Le modèle de Bingham a été adopté entre autres par R. Metrot ([3]) pour les boues de forages et par H. Van Olphen ([4]) pour le bentonite. Ces auteurs ont étudié les variations des constantes rhéologiques τ_0 et η_p en fonction de s'. D'après ([3]) il existe une valeur limite de concentration pour τ_0; quant à η_p, cette grandeur croîtrait suivant une loi parabolique à partir de la concentration $s' = 0$.

Van Olphen a donné la loi empirique $\tau_0 = f(s')$ sous la forme $\tau_0 = K'(s' - s'_{\text{lim}})^2$, sans fixer la valeur de s'_{lim} pour la viscosité plastique.

D'autre part, plusieurs auteurs ont montré, que dans les systèmes à deux phases (par exemple sable-eau) la viscosité est indépendante de la concentration et demeure égale à celle de l'eau pure. Au contraire, la viscosité de suspension vraie croît lentement avec la concentration suivant la loi classique d'Einstein ([1]) pour les sphères uniformes ou suivant la loi de Kahn ([2]) pour les particules allongées. On pourrait donc s'attendre à ce que la viscosité plastique des mixtures, créée par le rapprochement des particules, augmente rapidement à partir d'une valeur limite s'_{lim}; dans cette interprétation l'effet d'Einstein serait négligeable.

3. Ces hypothèses ont fait l'objet d'essais de contrôle poursuivis avec trois matériaux différents : argile de Serre-Ponçon ([5]) (diamètre moyen de grains : $d_{50} = 2\,\mu$), argile de Norvège ($d_{50} = 4\,\mu$) et terre argileuse ($d_{50} = 62\,\mu$). Les mesures ont été effectuées avec le viscosimètre Epprecht à cylindres coaxiaux.

Les valeurs mesurées τ et dv/dr, portées sur le diagramme de fluage, ont donné les valeurs τ_0 et η_p pour chaque mixture de concentration connue; elles sont reproduites dans le tableau I.

	τ_0	η_p
Argile Serre-Ponçon	•	×
Argile de Norvège	▽	▲
Terre Argileuse	⊙	⊘

A	Serre-Ponçon	$\tau_0 = f(S')$
A'	" "	$\eta_p = f(S')$
B	Norvège	$\tau_0 = f(S')$
B'	"	$\eta_p = f(S')$
C	Terre Argileuse	$\tau_0 = f(S')$
C'	" "	$\eta_p = f(S')$

TABLEAU I.

Valeurs des constantes rhéologiques des mixtures homogènes en fonction de la concentration s' (τ_0 en dynes.cm^{-2}, η_p en g.cm^{-1}.s^{-1}).

Argile Serre-Ponçon.				Argile de Norvège.				Terre argileuse.			
Mixt. n°	s'.	τ_0.	η_p.	Mixt. n°	s'.	τ_0.	η_p.	Mixt. n°	s'.	τ_0.	η_p.
1...	0,25	14,7	0,086	1...	0,51	9,5	0,062	1...	0,521	49	0,165
2...	0,331	135	0,395	2...	0,587	78	0,207	2...	0,576	130	0,29
3...	0,350	261	0,74	3...	0,612	153	0,345	3...	0,624	224	0,415
4...	0,365	349	1,12	4...	0,654	441	1,0				
5...	0,396	1368	1,67								

Les valeurs ci-dessus sont reportées sur les diagrammes $\tau_0 = f(s')$ et $\eta_p = f(s')$ (*fig.* 1 et 2).

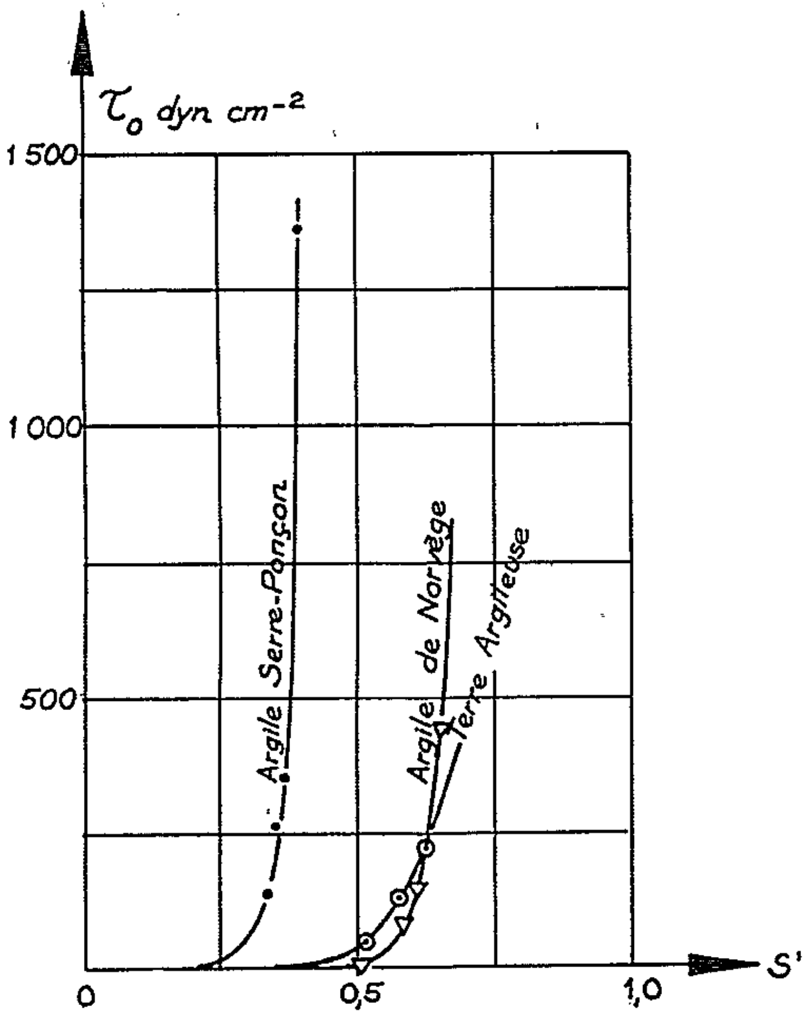


Fig. 1. — Relations $\tau_0 = f(s')$.

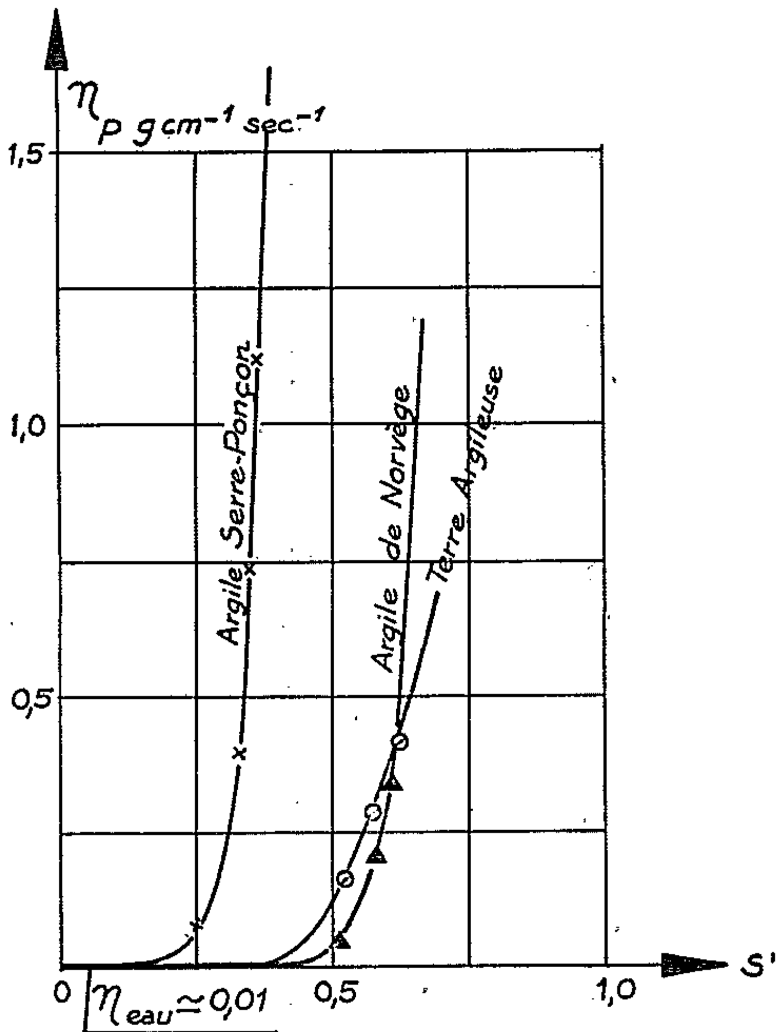


Fig. 2. — Relations $\eta_p = f(s')$.

On constate ainsi que τ_0 et η_p croissent rapidement avec s'; dans les axes cartésiens les courbes $\tau_0 = f(s')$ et $\eta_p = f(s')$ sont sensiblement des arcs de paraboles, définis à partir d'une concentration limite donnée par l'expérience. Les valeurs de s'_{lim} des deux diagrammes sont du même ordre de grandeur, pour toutes les substances étudiées.

Les résultats montrent donc que les mixtures argileuses se comportent comme des corps viscoplastiques à partir d'une certaine concentration

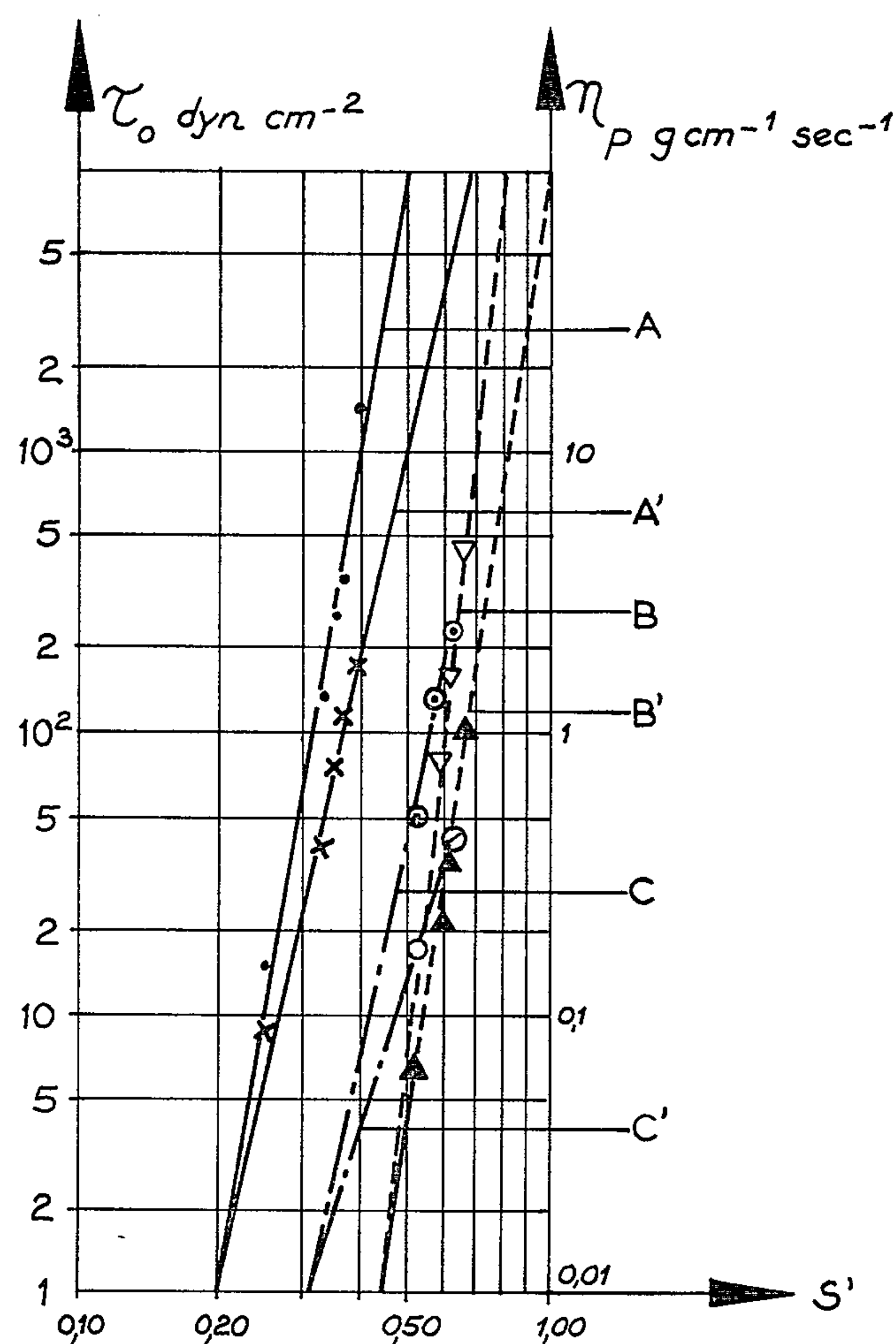


Fig. 3.
Détermination de la concentration limite pour trois substances étudiées sur la base du diagramme τ_0, $\eta_p = f(s')$.

limite s'_{lim}, définie par les deux relations $\eta_p = f(s')$ et $\tau_0 = f(s')$. Les mixtures d'une concentration $< s'_{\text{lim}}$ se comportent comme des fluides à deux phases, avec $\eta \simeq \eta_{\text{eau}}$.

4. Pour déterminer rapidement la valeur s'_{lim} des mixtures sol-eau nous proposons une méthode approchée, basée sur le diagramme τ_0, $\eta_p = f(s')$ (à l'échelle logarithmique). Si l'on admet comme limites de comportement

viscoplastique les valeurs $\tau_0 = 1{,}0$ dyne.cm^{-2} et $\eta_p = 0{,}01$ g.cm^{-1}.s^{-1} (proches de celles de l'eau pure), on obtient deux droites $\tau_0 = f(s')$ et $\eta_p = f(s')$ qui donnent la même concentration limite (*fig.* 3). On constate une coïncidence satisfaisante de $s'_{\lim}$ pour chacune des trois substances mesurées.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* (Leipzig), 19, 1906, p. 289.

(2) A. KAHN, *Studies on the Size and Shape of Clay Particles in Aqueous Suspension* (*Intern. Series of Monographs of Earth Sciences*, 2, Pergamon Press, 1959, p. 220-236).

(3) R. METROT, *Recherches sur les propriétés rhéologiques des boues de forages*, Hermann, Paris, 1945, p. 153-156.

(4) H. VAN OLPHEN, *Forces between suspended bentonite particles*, part II (*Intern. Series of Monographs of Earth Sciences*, 2, Pergamon Press, 1959, p. 196-206).

(5) W. PARZONKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1716.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Les fonctions de distribution d'un système de particules chargées en équilibre thermodynamique.* Note (*) de M. **Rolf Dobbertin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule les fonctions de distribution de densité et de corrélation pour un système de particules en interaction coulombienne en équilibre thermodynamique dans un volume fini. Application à un plasma binaire et neutre.

Pour la solution de la hiérarchie qui définit les fonctions de distribution d'un système de particules en interaction coulombienne hors d'équilibre on se sert souvent d'un développement des fonctions de distribution en série de puissances du carré de la charge élémentaire. Pour se faire une idée de la valeur d'un tel procédé, il est intéressant d'étudier la solution de la hiérarchie pour le cas de l'équilibre dans la même approximation.

Le système d'équations intégro-différentielles à considérer est ([1])

$$(1)\quad \frac{\partial F_a(q)}{\partial q}+\beta\,\frac{\partial \varphi_a(q)}{\partial q}F_a(q)+\frac{\beta}{V}\sum_b(N_b-\delta_{ab})\int_V\frac{\partial\Phi_{ab}(|q-q'|)}{\partial q}F_{ab}(q,q')\,dq'=0.$$

L'indice a indique l'espèce des particules, N_a le nombre de particules de l'espèce a; $\varphi_a(q)$ est l'énergie potentielle d'une telle particule dans un champ extérieur; $\beta=1/kT$.

$$\Phi_{ab}(|q-q'|)=e^2 z_a z_b\psi(|q-q'|)$$

est le potentiel d'interaction entre des particules de charges ez_a et ez_b. Les $N=\sum_a N_a$ particules sont enfermées dans un volume V. Pour mieux voir le comportement de la solution on ne cherchera pas à passer à la limite $N\to\infty$, $V\to\infty$.

Les fonctions de distribution F_a et F_{ab} sont définies à partir de la répartition canonique de Gibbs

$$D_N(q_1,\ldots,q_N|\varphi)=\frac{\exp\left[-\beta\sum\limits_{1\leq i<j\leq N}\Phi_{ab}(|q_i-q_j|)-\beta\sum\limits_{a,i}\varphi_a(q_i)\right]}{\int\ldots\int\exp\left[-\beta\sum\limits_{1\leq i<j\leq N}\Phi_{ab}(|q_i-q_j|)-\beta\sum\limits_{a,i}\varphi_a(q_i)\right]dq_1\ldots dq_N}.$$

On a

$$F_a(q|\varphi)=V\int\ldots\int D_N(q_1q_2,\ldots,q_N|\varphi)\,dq_2\ldots dq_N$$

et

$$F_{ab}(q,q'|\varphi)=V^2\int\ldots\int D_N(q,q',q_3,\ldots,q_N|\varphi)\,dq_3\ldots dq_N$$

F_a, F_{ab} et D_N sont des fonctionnelles de φ. En se servant de ce fait, on trouve [([2]), ([3])] une relation liant F_{ab}, F_a et la dérivée fonctionnelle

de F_a par rapport à φ

$$(2)\qquad F_{ab}(q, q' \mid \varphi) = \frac{N_b}{N_b - \delta_{ab}} F_a(q \mid \varphi) F_b(q' \mid \varphi) - \frac{V\,\delta_{ab}}{N_b - \delta_{ab}} F_a(q \mid \varphi)\,\delta(q - q') - \frac{V}{\beta(N_b - \delta_{ab})} \frac{\delta F_a(q \mid \varphi)}{\delta \varphi_b(q')}.$$

Pour simplifier, on peut introduire la fonctionnelle $f_a(q \mid \varphi)$ par

$$(3)\qquad F_a(q \mid \varphi) = e^{-\beta\varphi_a(q)} f_a(q \mid \varphi).$$

En portant (2) et (3) dans (1), on obtient

$$(4)\qquad \frac{\partial f_a(q \mid \varphi)}{\partial q} + \sum_b e^2 z_a z_b \int \frac{\partial \psi(\mid q - q' \mid)}{\partial q} \times \left[\frac{\beta N_b}{V} e^{-\beta\varphi_b(q')} f_a(q \mid \varphi) f_b(q' \mid \varphi) - \frac{\delta f_a(q \mid \varphi)}{\delta \varphi_b(q')} \right] dq' = 0.$$

A l'aide du développement par rapport à e^2,

$$f_a(q \mid \varphi) = f_a^0(q \mid \varphi) + e^2 f_a^1(q \mid \varphi) + e^4 f_a^2(q \mid \varphi) + \ldots,$$

l'équation (4) peut être résolue par approximation successive.

$$f_a^0(q \mid \varphi) = f_a(q \mid \varphi)\,|_{e^2=0}$$

On trouve immédiatement

$$(5)\qquad f_a^0(q \mid \varphi) = \frac{V}{W_a(\varphi)}, \qquad \text{avec} \quad W_a(\varphi) = \int_V e^{-\beta\varphi_a(q)}\, dq.$$

D'autre part, $\int f_a(q \mid \varphi) \exp[-\beta\varphi_a(q)]\, dq$ doit être égal à V. Puisque

$$\int f_a^0(q \mid \varphi) \exp[-\beta\,\varphi_a(q)]\, dq = V,$$

il s'ensuit

$$(6)\qquad \int f_a^n(q \mid \varphi)\, e^{-\beta\varphi_a(q)}\, dq = 0 \qquad \text{pour} \quad n > 0.$$

Dès lors, la méthode pour le calcul des termes successifs de l'équation (4) n'offre plus de difficulté. f_a^0 étant connu, on trouve

$$(7)\qquad \frac{\delta f_a^0(q \mid \varphi)}{\delta \varphi_b(q')} = \frac{\beta V \delta_{ab}}{W_a^2(\varphi)} e^{-\beta\varphi_a(q')}.$$

En substituant (5) et (7) dans l'équation pour f_a^1,

$$\frac{\partial f_a^1(q \mid \varphi)}{\partial q} + \sum_b z_a z_b \int_V \frac{\partial \psi(\mid q - q' \mid)}{\partial q} \left[\frac{\beta N_b}{V} e^{-\beta\varphi_b(q')} f_a^0 f_b^0 - \frac{\delta f_a^0(q \mid \varphi)}{\delta \varphi_b(q')} \right] dq' = 0,$$

on obtient, après intégration,

$$f_a^1(q \mid \varphi) + \sum_b \beta V \frac{z_a z_b}{W_a W_b} (N_b - \delta_{ab})\, \sigma_b(q \mid \varphi) = C(\varphi),$$

avec

$$\sigma_a(q\,|\,\varphi) = \int_V \psi(|q-q'|)\exp[-\beta\,\varphi_a(q')]\,dq'.$$

On calcule la constante d'intégration C (φ) à l'aide de (6). Avec l'abréviation

$$S_{ab}(\varphi) = \int_V \psi(|q-q'|)\exp[-\beta\,\varphi_a(q') - \beta\,\varphi_b(q)]\,dq\,dq',$$

on trouve

$$f_a^1(q\,|\,\varphi) = \sum_b \beta V \frac{z_a z_b}{W_a W_b}(N_b - \delta_{ab})\left(\frac{S_{ab}(\varphi)}{W_a} - \sigma_b(q\,|\,\varphi)\right). \quad (8)$$

On peut continuer ce procédé sans difficultés de principe, si l'on prend un $\psi(|q-q'|)$ tenant compte de l'impénétrabilité des particules.

Pour un système composé de deux sortes de particules à charges opposées ($N_1 = N_2 = N/2$, $z_1 = 1$, $z_2 = -1$), enfermé dans une sphère de rayon R, on trouve en l'absence de champs extérieurs

$$F_1(q\,|\,0) = F_2(q\,|\,0) = 1 + \frac{\beta e^2}{R}\left(\frac{3}{10} - \frac{1}{2}\frac{q^2}{R^2}\right), \quad (9)$$

$$F_{11}(q,q'\,|\,0) = F_{22}(q,q'\,|\,0) = 1 + \frac{\beta e^2}{R}\left(\frac{12}{5} - \frac{q^2+q'^2}{R^2} - \frac{R}{|q-q'|}\right), \quad (10)$$

$$F_{12}(q,q'\,|\,0) = F_{21}(q,q'\,|\,0) = 1 + \frac{\beta e^2}{R}\left(-\frac{6}{5} + \frac{R}{|q-q'|}\right). \quad (11)$$

Les termes avec q^2/R^2 représentent un « effet de surface », apparaissant sous la forme d'effet volumique en raison de la longue portée de l'interaction coulombienne. Pour un système d'une seule espèce de particules chargées, cet effet est évidemment très fort et produit une pression électrostatique. Dans le cas d'un plasma binaire et neutre, cet effet est plus faible tout en conservant le même caractère. L'équation (11) montre, comme on pouvait s'y attendre, que cet effet n'intervient pas dans la corrélation entre deux espèces de particules différentes.

L'équation d'état

$$P\beta V = N + \frac{\beta e^2}{6V^2}\sum_a \sum_b z_a z_b N_a (N_b - \delta_{ab}) \int_V \int_V \psi(|q-q'|)\,F_{ab}(q,q')\,dq\,dq'$$

s'écrira dans l'approximation donnée par (10) et (11) comme suit :

$$\frac{P\beta V}{N} = 1 - \frac{1}{5}\frac{e^2\beta}{R} + \frac{181}{1400}\left(\frac{e^2\beta}{R}\right)^2 N + \ldots$$

ou, si l'on introduit la distance d'écran $r_D = \sqrt{V/\beta e^2 N}$,

$$P\beta V = N - 0{,}84\left(\frac{R}{r_D}\right)^2 + 2{,}27\left(\frac{R}{r_D}\right)^4 + \ldots.$$

Si les dimensions du système sont inférieures à la distance d'écran, ce développement converge. La convergence de la série pour de hautes densités devient incertaine du fait qu'on ne connaît pas les coefficients des termes supérieurs.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) N. N. Bogoljubov, *Problèmes de la théorie dynamique en physique statistique*, Moscou, 1946 (en russe).

(2) Bazarov, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 5, 1957, p. 872.

(3) N. N. Bogoljubov, *Fortschritte der Physik*, 6, 1958, p. 426.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un test possible de la symétrie d'hypercharge.* Note (*) de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si la symétrie d'hypercharge est correcte, l'existence de la particule Ω^- entraîne (1) celle d'un autre singulet Z^+. Ω^- et Z^+ sont classés dans la théorie du rotateur relativiste qui fournit en plus un singulet d'hypercharge Y nulle Λ'_0 qui pourrait être la résonance Y_0^* (1405).

1. La découverte récente (2) de l'hypéron de charge négative Ω^- ($I = 0$, $Y = -2$, $S = -3$, $\mathcal{J}^P = 3^+/2$, $m = 1680$ MeV, $b = 0{,}7.30^{-10}$ s) suivant les prévisions de la théorie de Ne'eman et Gell-Mann (3) (version « eight-fold way » de SU_3) dans l'interaction

$$K^- + p \to K^+ + K^0 + \Omega^- \; (\Omega^- \to \Xi^0 + \pi^-)$$

fournit un test possible de la R-symétrie (4) ou symétrie d'hypercharge qui entraîne l'existence d'une particule, stable contre les désintégrations fortes, de charge positive $Z^+ (I = 0, Y = 2, S = 1, \mathcal{J}^P = 3^+/2)$ pouvant apparaître dans les interactions :

$$K^- + p \to K^- + \tilde{K}^0 + Z^+, \qquad \bar{p} + p \to \bar{Z}^+ + Z^+$$

avec les modes de désintégration $Z^* \to p + \pi^0$, où $n + \pi^+$.

La stabilité de Z^+ contre les désintégrations fortes donne une masse de Z^+-inférieure à 1440 meV, valeur du seuil KN. Les valeurs $\mathcal{J}^P = 3^+/2$ du spin et de la parité sont une conséquence de SU_3 pour Ω^- et de la R-symétrie pour Z^+ mais elles n'ont pas été mesurées.

2. Le problème se pose alors de classer Ω^+ et Z^- dans la théorie du rotateur relativiste (5). Ω^- et Z^+ étant des singulets d'isospin d'étrangeté S respectivement -3 et $+1$, on est conduit, d'après les principes de classification de cette théorie à leur associer deux des polynomes

$$Z^{0,\, m^-,\, m'}_{0,\, \frac{3}{2},\, \frac{3}{2}} (\omega^+, \omega^-) \qquad \left(m^-, m' = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\right)$$

de la représentation $\mathcal{D}(0, 3/2)$ du groupe unimodulaire SU (2c). D'une façon explicite, puisque $S = 2m^-$ et $N = -2m'$ où N est le nombre de baryons :

$$\varphi_{\Omega^-} = Z^{0,\, -\frac{3}{2},\, -\frac{1}{2}}_{0,\, \frac{3}{2},\, \frac{3}{2}} (\omega^+, \omega^-), \qquad \varphi_{Z^+} = Z^{0,\, \frac{1}{2},\, -\frac{1}{2}}_{0,\, \frac{3}{2},\, \frac{3}{2}} (\omega^+, \omega^-).$$

En outre, on a montré (6), que dans cette théorie, les interactions fortes sont invariantes sous le groupe de jauge d'hypercharge isomorphe au groupe complet des rotations O_2 (en l'absence de R-symétrie, le groupe

de jauge d'hypercharge serait isomorphe à SO_2), dont les représentations non triviales sont à deux dimensions, ce qui conduit pour $Y \neq 0$ à associer les couples de multiplet d'isospin I $\{(I, Y), (I, -Y)\}$. Ω^- et Z^+ forment un tel couple et il n'y en a pas d'autres dans $\mathcal{D}(0, 3/2)$ avec $N = 1$. L'importance de la R-symétrie dans la théorie du rotateur relativiste, tient au fait que l'invariance précédente limite le spectre des particules élémentaires à celui des particules expérimentalement connues.

Mais il y a en plus dans $\mathcal{D}(0, 3/2)$ une particule Λ'_0 de charge et d'hypercharge nulles correspondant à la représentation triviale (de dimension unité) de O_2 : $\varphi_{\Lambda'_0} = Z^{0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}_{0, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}(\omega^+, \omega^-)$, qui pourrait être comme on va le discuter dans le prochain paragraphe l'une des deux résonances $Y^*_0(1405)$ ou $Y^*_0(1520)$.

Ainsi, dans la théorie du rotateur relativiste, l'existence de Ω^- entraîne celles de Z^+ et Λ'_0.

3. Un groupe de symétrie globale possible ([7]) pour la théorie du rotateur relativiste est la restriction unitaire $SU_2 \times SU_2$ du complexifié $\overline{SU(2, c)}$ de SU (2, c). Si l'on admet que les interactions fortes brisent cette symétrie, l'hamiltonien d'interactions étant un tenseur $H^{1,1}$ sous $SU_2 \times SU_2$, le théorème de Wigner-Eckart fournit les relations suivantes entre les masses de Ω^-, Z^+, Λ'_0 :

$$m_{\Omega^-} = a - \frac{3}{2} b, \qquad m_{Z^+} = a + \frac{1}{2} b, \qquad m_{\Lambda'_0} = a - \frac{1}{2} b \quad (1)$$

où a et b sont des constantes.

Rappelant que le spin et la parité $\mathcal{J}^p$ de Ω^- ne sont pas expérimentalement connues, on a l'une des possibilités suivantes :

a. $\Lambda'_0 \equiv Y^*_0(1520)$, il est connu que pour $Y''_0(1520)$, $\mathcal{J}^p = 3^-/2$, donc $\mathcal{J}^p = 3^-/2$ également pour Ω^- et Z^+ (ce résultat est en contradiction avec celui de la théorie SU_3). Si l'on porte les valeurs $m_{\Omega^-} = 1680$ et $m_{Y'_0} = 1520$ dans la relation (1), elle donne

$$m_{Z^+} = 1360 \text{ MeV},$$

cette valeur coïncide curieusement avec celle donnée par Sakuraï ([1]).

b. $\Lambda'_0 = Y^*_0(1405)$. D'après Dalitz ([8]), pour $Y^*_0(1405)$ $\mathcal{J}^p = 1^-/2$ ou $\mathcal{J}^p = 3^+/2$. Avec $m_{Y'_0} = 1405$ dans la relation (1) il vient :

$$m_{Z^+} = 1230 \text{ MeV}.$$

Notons la relation suivante entre les moments magnétiques de Ω^-, Z^+ Λ'_0 :

$$\mu_{\Omega^-} + 2\mu_{Z^+} = \mu_{\Lambda'_0}.$$

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Une suggestion analogue vient d'être faite récemment par J. J. Sakuraï, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1964, p. 132.

(2) V. E. Barnes et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 204.

(3) M. Gell-Mann, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1067; Y. Ne'eman, *Nucl. Phys.*, 26, 1961, p. 222.

(4) M. Gell-Mann, California institute of Technology, *Report C. T. S. L.*, n° 20; J. J. Sakuraï, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 427.

(5) L. de Broglie et coll., *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 438 et 451; P. Hillion, *Nuo. Cim. Suppl.*, 26, 1962, p. 116.

(6) P. Hillion, Y. Katayuma, J.-P. Vigier et H. Yukawa, *Strong interaction theory* (à paraître); P. Hillion, *Groupes de symétrie dans* $\mathcal{H}(R_3^*)$ (non publié).

(7) P. Hillion, *Symétrie globale dans* $\mathcal{H}(R_3^*)$ (non publié).

(8) R. H. Dalitz, *Annual Review of nuclear science*, 13, 1963.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur une expression intrinsèque des relations d'Onsager*. Note (*) de M. **Charles Marle**, présentée par M. Henri Villat.

L'état d'un système thermodynamique peut être représenté par un point d'un espace vectoriel de configuration. On montre que les relations d'Onsager équivalent à la symétrie de l'opérateur qui fait correspondre à un point de l'espace de configuration, la vitesse de ce point, lorsque cet espace est muni d'une norme convenable.

1. Rappel de l'expression classique des relations d'Onsager. — Nous considérons un système thermodynamique complètement isolé, dont l'état peut être décrit par un nombre fini n de quantités a^i indépendantes. Exemple : deux récipients communiquant entre eux par un capillaire de volume négligeable, contenant un fluide ayant un nombre fini de constituants, si l'on suppose uniformes les conditions dans chaque récipient. Les a^i sont choisis tels qu'ils sont nuls à l'équilibre. On supposera les déséquilibres petits. L'écart ΔS d'entropie du système par rapport à la valeur d'équilibre, étant maximal et nul à l'équilibre, s'exprime, si l'on néglige les termes d'ordre supérieur à deux, par la forme quadratique

(1) $$\Delta S = -\frac{1}{2} g_{ij} a^i a^j, \qquad \text{avec} \quad g_{ij} = g_{ji}.$$

Sa dérivée par rapport au temps est

(2) $$\frac{d(\Delta S)}{dt} = -g_{ij} a^j \frac{da^i}{dt} = X_i J^i,$$

avec

(3) $$X_i = -g_{ij} a^j$$

et

(4) $$J^i = \frac{da^i}{dt}.$$

Souvent il existe entre les J^i et les X_i des relations phénoménologiques linéaires :

(5) $$J^i = L^{ij} X_j.$$

Onsager a montré que, dans de nombreux cas [1], la matrice L^{ij} est symétrique :

(6) $$L^{ij} = L^{ji}.$$

2. Interprétation proposée. — *a. Définition de l'espace de configuration.* — L'état du système peut être représenté par un point A d'un espace vectoriel E, dont les coordonnées dans une certaine base sont les a^i.

b. Vitesse du point A. — L'élément de l'espace E dont les coordonnées sont $J^i = da^i/dt$, est la « vitesse » du point représentatif A dans l'espace de configuration E.

c. Définition d'une norme et d'un produit scalaire dans E. — La forme quadratique $(-\Delta S)$ est toujours ≥ 0. Supposons-la non dégénérée : c'est le cas si tous les phénomènes qui ont lieu dans le système sont irréversibles. Sa racine carrée positive définit alors une norme dans E, que nous noterons $\| - \|$.

A partir de cette norme, on peut définir sur E une forme bilinéaire symétrique, que nous appellerons produit scalaire, et que nous noterons $g(-, -)$:

$$(7) \qquad g(A, B) = \frac{1}{2}[\|A+B\|^2 - \|A\|^2 - \|B\|^2] = g_{ij}a^i b^j.$$

d. Signification des X_i. — La forme g définit une application de E sur son dual E^*. Les $(-X_i)$ sont les composantes du point de E^* correspondant à A dans cette application, dans la base de E^* duale de celle de E. Si l'on convient d'identifier E et E^* grâce à cette application, alors les $(-X_i)$ sont les composantes covariantes du point A, tandis que les a^i sont ses composantes contravariantes.

e. Signification des équations phénoménologiques et des relations d'Onsager. — Les équations (5) définissent un opérateur linéaire qui applique E^* dans E (puisque les X_i sont les composantes d'un élément de E^*, et les J^i celles d'un élément de E), ou encore, puisqu'on a identifié E et E^*, un opérateur linéaire dans E. Nous noterons cet opérateur $d(\ )/dt$. Alors, les relations d'Onsager (6) expriment que l'opérateur $d(\ )/dt$ est symétrique. Elles sont équivalentes à la propriété

$$(8) \qquad g\left(A, \frac{dB}{dt}\right) = g\left(\frac{dA}{dt}, B\right).$$

Cette façon d'exprimer les relations d'Onsager, comme une propriété géométrique de l'opérateur $d(\ )/dt$ dans l'espace de configuration muni de la norme appropriée, est intrinsèque (indépendante du choix des paramètres a^i qui définissent l'état du système).

3. Application. — Si les relations d'Onsager (6) sont vraies lorsque l'état du système est décrit par la donnée de n paramètres indépendants a^i, elles le restent lorsqu'on décrit cet état par n autres paramètres indépendants a'^i : dans le cas des faibles déséquilibres, on peut linéariser les relations qui font passer des a^i aux a'^i, de sorte que l'opération en question est un changement de base de E, qui n'altère évidemment pas les propriétés de l'opérateur $d(\ )/dt$. En particulier, il est toujours possible de choisir ces paramètres tels que la base de E soit orthonormale, et que la matrice de l'opérateur $d(\ )/dt$ soit diagonale. Alors les $(-X_i)$ coïncident avec les a^i, et les J^i sont proportionnels aux a^i.

Il n'est du reste pas nécessaire d'expliciter les a^i ni la forme quadratique ΔS pour être assuré que les relations d'Onsager sont applicables : il suffit que les X_i et les J^i soient indépendants, soient en nombre égal aux degrés de liberté du système et vérifient (3) dans tous les cas, même si les J^i sont choisis indépendamment des X_i. Bien entendu, les X_i ne doivent dépendre que de l'état du système, les J^i dépendant aussi de sa vitesse d'évolution. Cette propriété n'est plus vraie si le système n'a pas un nombre fini de degrés de liberté : c'est le cas par exemple d'un milieu continu. L'espace E est alors un espace de fonctions (que nous supposerons de carré intégrable). L'entropie étant additive, s'exprime par une intégrale de volume d'une forme quadratique. On peut encore définir un produit scalaire, qui munit E d'une structure d'espace de Hilbert, et ce qui a été dit au paragraphe 2 reste vrai. Mais les applications posent des problèmes délicats.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) S. R. De Groot et P. Mazur, *Non equilibrium thermodynamics*, North Holland Publishing C°, 1962.

(*Institut Français du Pétrole.*)

MAGNÉTISME. — *Absorption et diffusion magnétiques critiques de phonons. Cas d'un antiferromagnétique au-dessus de la température de Néel.* Note (*) de M. **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Neighbours et coll. ([1]) ont observé récemment un maximum d'atténuation à la température de Néel ($T_N = 67{,}3^oK$), d'ultrasons longitudinaux de quelques dizaines de mégahertz dans un cristal de MnF_2. Aucune anomalie du module d'Young n'ayant pu être mise en évidence, l'origine de cette atténuation critique ne réside probablement pas dans un effet de magnétostriction, mais plutôt dans la diffusion des phonons par les fluctuations d'aimantation qui deviennent particulièrement intenses sur chaque sous-réseau au voisinage du point de transition. Cet effet a été étudié précédemment dans le cas ferromagnétique ([2]).

On sait cependant que dans un antiferromagnétique le ralentissement de la relaxation des fluctuations est d'origine purement thermodynamique, alors que, dans un ferromagnétique, il faut tenir compte également du ralentissement cinématique ([3]). Ceci nous avait permis dans ([2]) de considérer la diffusion ferromagnétique critique comme élastique, et de la traiter à partir des seules corrélations spatiales entre composantes de spins. Cette approximation statique n'est plus valable ici, et, la diffusion étant inélastique en général (sauf au voisinage immédiat de T_N), on devra la relier aux corrélations complètes d'espace et de temps. En particulier, pour des ultrasons d'énergie inférieure aux transferts moyens d'énergie [$\simeq 2\,J\,(T - T_N)/T_N$, J représentant l'interaction d'échange], il faudra envisager un processus d'absorption directe dont nous verrons qu'il est prépondérant par rapport aux processus de diffusion inélastique à deux phonons. A l'opposé, les phonons thermiques, responsables de la conduction de la chaleur, sont d'énergie $\hbar\omega \simeq KT_N$ bien supérieure aux transferts moyens, et l'on pourra étudier leur diffusion dans l'approximation statique. La contribution correspondante à la résistivité thermique d'un antiferromagnétique pourra ainsi se traiter de la même manière que pour un ferromagnétique ([2]).

Le cas du spin $S = 1/2$ (qui est celui de $CuCl_2\, 2H_2O$ par exemple) est spécial et il convient de l'examiner à part. Dans ce cas, les corrélations responsables de la diffusion sont du type $\langle S_z(\vec{R}, t)\, S_z(0, 0)\rangle$, comme pour les neutrons. Il s'ensuit que la diffusion critique se fait dans le prolongement des raies de surstructure et implique des transferts d'impulsion $\vec{q}$ comparables aux vecteurs de base du réseau réciproque. Pour des phonons de faibles vecteurs d'onde $\vec{k}$, tels que $k \ll q$, la condition correspondante de conservation de l'énergie entraînerait des transferts

d'énergie beaucoup trop supérieurs aux transferts moyens, et ces phonons ne subiraient pas de diffusion magnétique critique. Une telle diffusion ne pourrait être observée, dans le cas $S = 1/2$, que sur des phonons thermiques (à condition encore que T_N ne soit pas très inférieure à la température de Debye). Il y a là une différence importante par rapport au cas ferromagnétique.

Par contre, si $S > 1/2$ (ce qui est le cas pour Mn^{++}, où $S = 5/2$), les corrélations utiles sont du type $\langle S_z^2(\vec{R}, t) S_z^2(0, 0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2$. Du fait que les composantes des spins interviennent quadratiquement dans ces corrélations, la diffusion vers l'avant, c'est-à-dire avec un transfert d'impulsion nul en moyenne, ou encore l'absorption directe d'un phonon de faible énergie, sont autorisées. Et le cas particulier d'un antiferromagnétique à deux sous-réseaux se traite exactement comme si, les deux sous-réseaux étant orientés parallèlement, on avait affaire à un seul réseau ferromagnétique (où le ralentissement critique de la relaxation des fluctuations serait d'origine purement thermodynamique). On montre alors que, dans l'approximation de Born, les probabilités d'absorption ou de diffusion inélastique suivant $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, d'un phonon $\vec{k}$, s'écrivent respectivement

$$W_{\text{abs}} = \frac{NVA_1^2 \omega}{2M\hbar u^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}.\vec{R}} \left[\langle S_z^2(\vec{R}, t) S_z^2(0, 0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2\right], \qquad (1)$$

$$W_{\text{diff}} = \frac{3NVA_2^2 \omega}{(2Mu^2)^2} \frac{KT}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega' t} dt \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}.\vec{R}} \left[\langle S_z^2(\vec{R}, t) S_z^2(0, 0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2\right], \qquad (2)$$

avec N, nombre d'ions magnétiques par centimètre cube; V, volume total du cristal; M, masse totale; u, vitesse du son; K, constante de Boltzmann; $\hbar\omega$, énergie du phonon incident; $\hbar\omega'$, transfert d'énergie; $A_1 \simeq A_2$, constants de couplage spin-phonon pour les processus à un et deux phonons respectivement. Nous désignerons par $d = M/V$, la masse spécifique du cristal.

2. On a montré dans ([2]) qu'il est possible d'exprimer les corrélations quadratiques de type « phonons », en fonction des corrélations linéaires de type « neutrons » [que l'on connaît par ailleurs ([3])], soit par une méthode de champ moléculaire local, soit par un calcul de transformées de Fourier basé sur l'hypothèse d'indépendance statistique des différentes composantes $S_{\vec{q}}(t) = \sum_{\vec{R}} S(\vec{R}, t)\, e^{i\vec{q}.\vec{R}}$:

$$\langle S_{\vec{q}}(t)\, S_{\vec{q}'}(0)\rangle \sim \delta(\vec{q} + \vec{q}').$$

On trouve ainsi

$$\langle S_z^2(\vec{R}, t) S_z^2(0, 0)\rangle - \langle S_z^2\rangle^2 \simeq 2\left[\langle S_z(\vec{R}, t) S_z(0, 0)\rangle\right]^2 = 2B^2 \frac{e^{-2\alpha R}}{R^2} e^{-2\frac{|t|}{\tau}}, \qquad (3)$$

où $B \simeq R_0$ et $\alpha \simeq R_0^{-1} \sqrt{(T - T_N)/T_N}$, R_0 étant une longueur de l'ordre de la distance entre ions magnétiques voisins.

$\tau = (\hbar/2J)[T_N/(T - T_N)]$ est le temps moyen de relaxation des fluctuations de l'aimantation. La formule (3) généralise le résultat correspondant de ([2]) relatif aux corrélations purement spatiales.

Il est maintenant possible d'exprimer la contribution à l'atténuation critique des ultrasons, du processus d'absorption directe et du processus de diffusion inélastique. Le premier conduit à un coefficient d'atténuation qui s'exprime en cm^{-1} par

$$(4) \qquad \frac{W_{abs}}{u} = \frac{2\pi (NA_1)^2 B^2}{\hbar d u^3 \alpha} \frac{\omega\tau}{1 + \left(\frac{\omega\tau}{2}\right)^2} \simeq \frac{\pi (NA_1)^2 R_0^3}{J d u^3} \left(\frac{T_N}{T - T_N}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{1 + \left(\frac{\omega\tau}{2}\right)^2}$$

compte tenu du fait que $k \ll \alpha$ en général [et dans les conditions des expériences de Neighbours et coll. ([1]) en particulier]. La dépendance en température et surtout en fréquence de (4) s'accorde avec les résultats expérimentaux : l'atténuation critique augmente avec la fréquence entre 8 et 43 MHz selon une loi grossièrement linéaire, mais semble diminuer entre 43 et 65 MHz. Or précisément, dans MnF_2, où $J \simeq 2^\circ K$, on peut estimer que $\omega\tau/2 \simeq 1$ à un dixième de degré de la température de Néel et à une centaine de mégahertz. L'ordre de grandeur de l'atténuation est aussi celui qui est obtenu expérimentalement : un dixième de $dB.cm^{-1}$ environ à $0{,}1^\circ K$ au-dessus de T_N pour des ultrasons longitudinaux de 25 MHz. Notons que si Neighbours et ses collaborateurs n'ont pas observé d'atténuation critique pour les ultrasons transversaux, cela provient très probablement de la petitesse de la constante de couplage spin-phonon correspondante [cinq fois plus faible que la constante relative aux phonons longitudinaux ([4])].

Le processus de diffusion inélastique donne lieu à des calculs plus compliqués. On montre cependant que le coefficient correspondant d'atténuation, $[V/(2\pi)^3](1/u)\int d\vec{\eta}\, W_{diff}$, reste inférieur à la quantité

$$(5) \qquad \frac{6 (NA_2)^2 R_0 K T \omega}{\hbar d^2 u^6}.$$

Cette dernière expression est elle-même de plusieurs ordres de grandeur inférieure à (4). Le processus à deux phonons est donc entièrement négligeable par rapport au processus d'absorption directe (dans le domaine de température et de fréquences où s'exerce celui-ci).

De ce résultat découle une remarque importante : comme dans un ferromagnétique l'élasticité de la diffusion interdit le processus direct, l'atténuation critique des ultrasons par couplage spin-phonon sera, toutes choses égales (constantes de couplage, fréquence, vitesse du son, etc.), beaucoup plus importante dans un antiferromagnétique ($S > 1/2$) que dans un ferromagnétique.

On voit d'autre part, compte tenu de la différence d'ordre de grandeur des deux processus et de la forme de l'expression (4), qu'il serait extrêmement intéressant de poursuivre les expériences de Neighbours et ses collaborateurs sur MnF_2 avec des ultrasons de fréquences plus élevées et un fort pouvoir de résolution en température permettant d'approcher plus finement le point de transition.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. R. NEIGHBOURS, R. W. OLIVER et C. H. STILLWELL, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 125.

(2) M. PAPOULAR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3990 et 4446.

(3) P. G. DE GENNES et J. VILLAIN, *J. Phys. Chem. Sol.*, 13, 1960, p. 10.

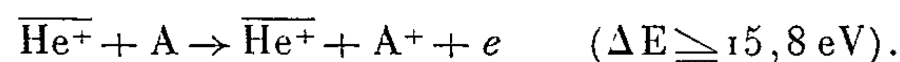
(4) N. S. SHIREN, *Proc. XI Colloq. Ampere*, Eindhoven, 1962.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Pertes d'énergie subies par des ions rapides* (80 keV) *de gaz rares après collision avec des atomes de gaz rares* (*argon, krypton, xénon*). Note (*) de MM. **Michel Barat**, **Jacques Baudon** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

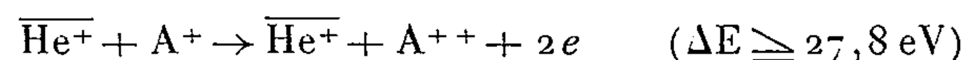
Dans une Note précédente (1), nous avons exposé des résultats expérimentaux relatifs aux pertes discrètes d'énergie subies par des ions de gaz rares traversant des cibles d'hélium et de néon, et diffusés sous angle nul, ce qui permet d'éliminer les pertes par chocs élastiques. Dans les mêmes conditions, nous avons étudié les collisions d'ions rapides He^+, Ne^+, A^+ sur les trois autres gaz rares : argon, krypton et xénon.

Cible argon. — *a.* He^+ *sur* A. — On observe un premier pic très net à $\Delta E = 17,3$ eV, qui correspond à l'ionisation simple de l'argon :



$$\overline{He^+} + A \rightarrow \overline{He^+} + A^+ + e \qquad (\Delta E \geqq 15,8\ eV).$$

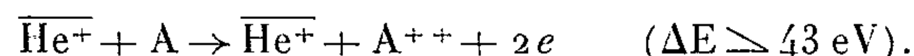
Le spectre d'énergie présente un pic encore plus important à $\Delta E = 27,2$ eV, pouvant correspondre à la réaction



$$\overline{He^+} + A^+ \rightarrow \overline{He^+} + A^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geqq 27,8\ eV)$$

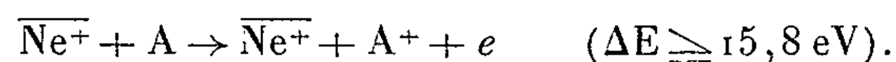
ou à une réaction faisant intervenir l'ion He^+ lui-même (cette perte n'est en effet observée que si l'ion incident est l'hélium).

On remarque enfin l'existence d'une troisième perte moins nette vers 45 eV, qui pourrait être due à une double ionisation directe de l'argon



$$\overline{He^+} + A \rightarrow \overline{He^+} + A^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geqq 43\ eV).$$

b. Ne^+ *sur* A. — Nous retrouvons un pic $\Delta E = 14,8$ à 19 eV caractéristique de l'ionisation simple de l'argon :

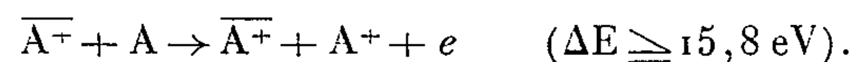


$$\overline{Ne^+} + A \rightarrow \overline{Ne^+} + A^+ + e \qquad (\Delta E \geqq 15,8\ eV).$$

Remarquons qu'il peut contenir la perte $\Delta E = 13$ eV trouvée dans le cas où l'ion incident est Ne^+.

Les valeurs des autres pertes sont assez incertaines, celles-ci étant dissimulées par un bruit de fond important.

c. A^+ *sur* A. — Le premier pic, situé à $\Delta E = 17,5$ eV, est caractéristique de l'ionisation simple de l'argon :

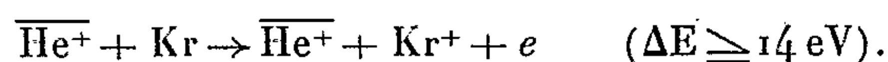


$$\overline{A^+} + A \rightarrow \overline{A^+} + A^+ + e \qquad (\Delta E \geqq 15,8\ eV).$$

Les deux pics suivants se situent à $\Delta E = 35$ et 54 eV. Ils sont dus à une double et triple ionisation de l'argon, si l'on admet toutefois que les poten-

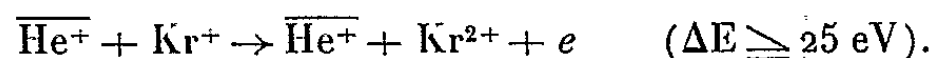
tiels d'ionisation correspondants sont respectivement égaux à deux et trois fois le potentiel de simple ionisation. Ce résultat semble confirmer la théorie de l'évaporation ([2]). On y suppose en effet que, lors d'un choc d'atomes ou d'ions à 8 électrons externes, l'énergie transférée aux degrés internes de liberté de l'atome cible est distribuée statistiquement entre les électrons externes; si l'un d'eux acquiert une énergie supérieure à une énergie constante d'ionisation, il s'échappe, indépendamment de l'évolution des autres électrons.

Cible krypton. — *a*. He^+ *sur* Kr. — Le premier pic à $\Delta E = 14{,}5$ eV correspond à la première ionisation du krypton :



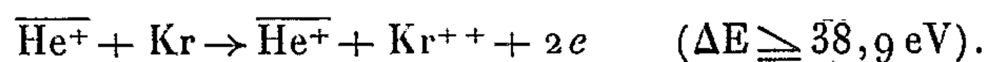
$$\overline{He^+} + Kr \to \overline{He^+} + Kr^+ + e \qquad (\Delta E \geq 14\ \text{eV}).$$

On observe un deuxième pic net à 25,2 eV. Cette perte existe à chaque fois que l'ion incident est He^+ : elle pourrait donc être caractéristique de He^+. Mais elle pourrait toutefois provenir de la réaction



$$\overline{He^+} + Kr^+ \to \overline{He^+} + Kr^{2+} + e \qquad (\Delta E \geq 25\ \text{eV}).$$

Un troisième pic à $\Delta E = 39$ eV correspond à la réaction

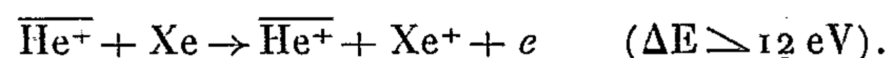


$$\overline{He^+} + Kr \to \overline{He^+} + Kr^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geq 38{,}9\ \text{eV}).$$

b. Ne^+ *sur* Kr. — On retrouve le pic de première ionisation du krypton à $\Delta E = 14$ eV, puis un pic à $\Delta E = 32$ eV, correspondant à une double ionisation du type évaporation, avec un potentiel sensiblement double de celui de première ionisation.

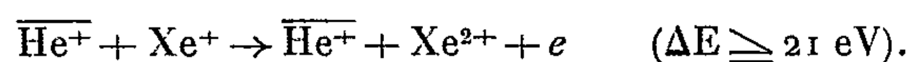
c. A^+ *sur* Kr. — On aperçoit une première perte, très peu intense, à $\Delta E = 11$ eV, correspondant à une excitation de l'atome de krypton. On observe ensuite quatre maximums à $\Delta E = 17$, 33, 51 et 65 eV, correspondant respectivement à des ionisations simple, double, triple et quadruple, avec des potentiels égaux à 1, 2, 3, 4 fois le potentiel de première ionisation, suivant la théorie de l'évaporation.

Cible xénon. — *a*. He^+ *sur* Xe. — Le premier pic net, à $\Delta E = 12$ eV, est relatif à la première ionisation du xénon :



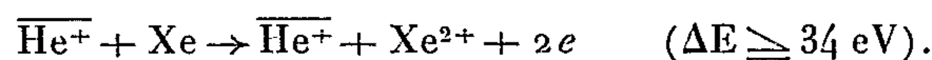
$$\overline{He^+} + Xe \to \overline{He^+} + Xe^+ + e \qquad (\Delta E \geq 12\ \text{eV}).$$

La deuxième perte $\Delta E = 21$ eV, correspond à la réaction



$$\overline{He^+} + Xe^+ \to \overline{He^+} + Xe^{2+} + e \qquad (\Delta E \geq 21\ \text{eV}).$$

Le troisième pic $\Delta E = 36$ eV correspond à la double ionisation directe



$$\overline{He^+} + Xe \to \overline{He^+} + Xe^{2+} + 2e \qquad (\Delta E \geq 34\ \text{eV}).$$

b. Ne^+ *sur* Xe. — Un pic élargi, s'étendant de $\Delta E = 11,8$ à 16 eV, correspond à la première ionisation de l'atome de xénon, avec excitation possible.

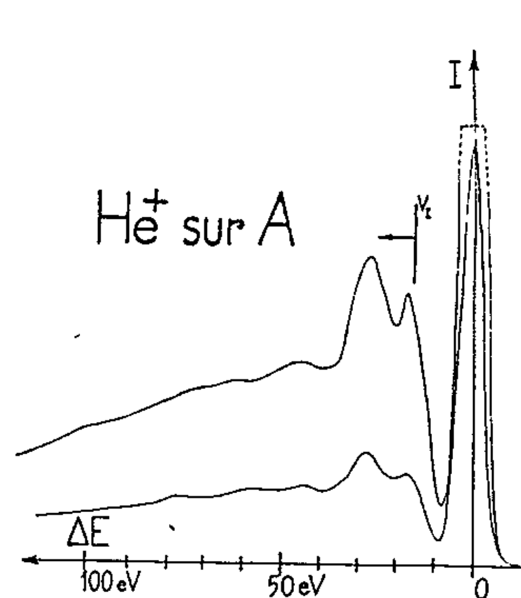


Fig. 1.

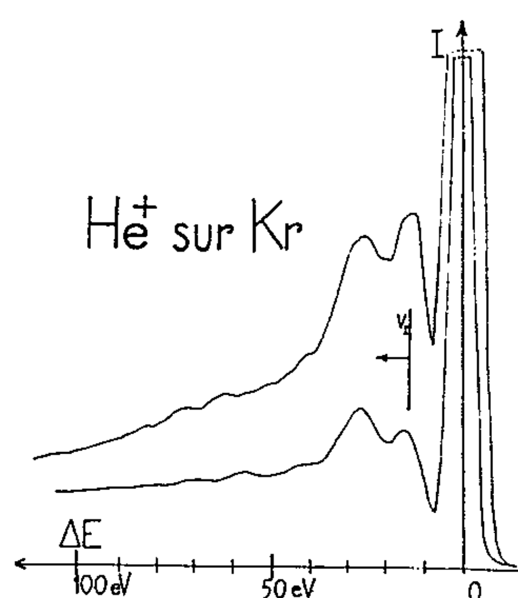


Fig. 4.

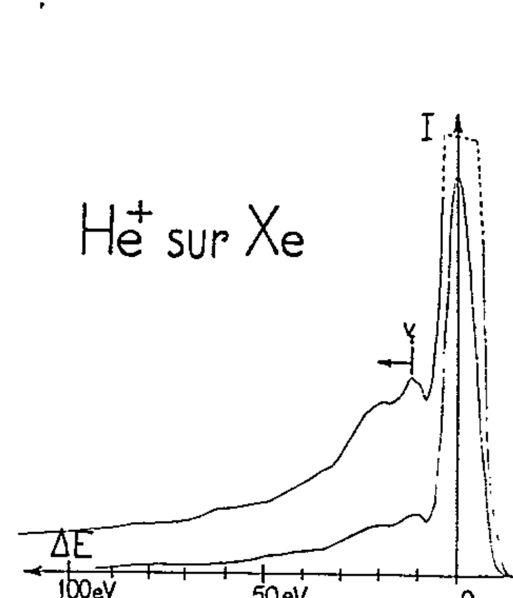


Fig. 7.

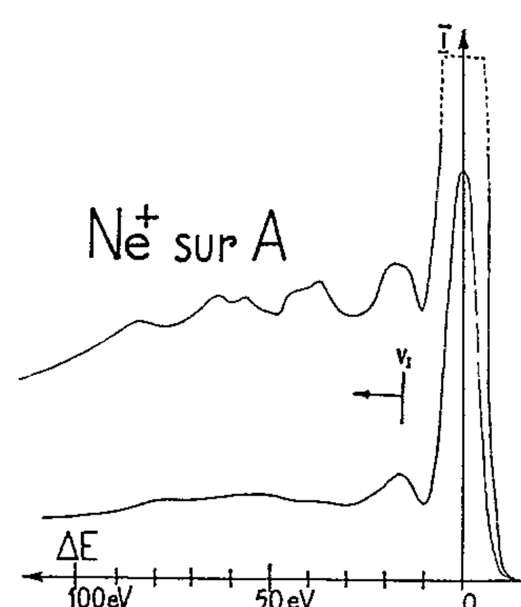


Fig. 2.

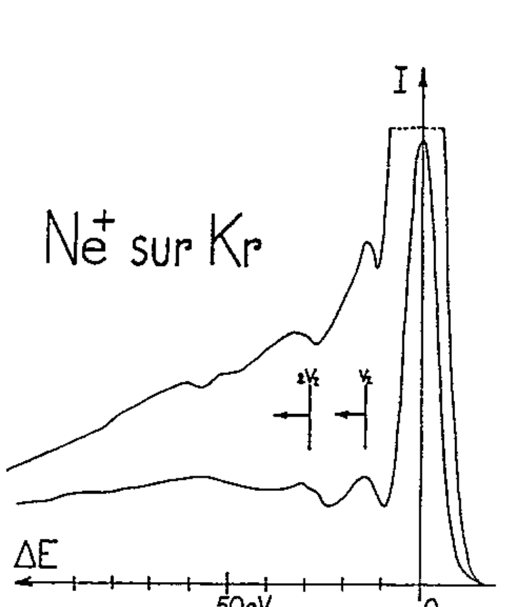


Fig. 5.

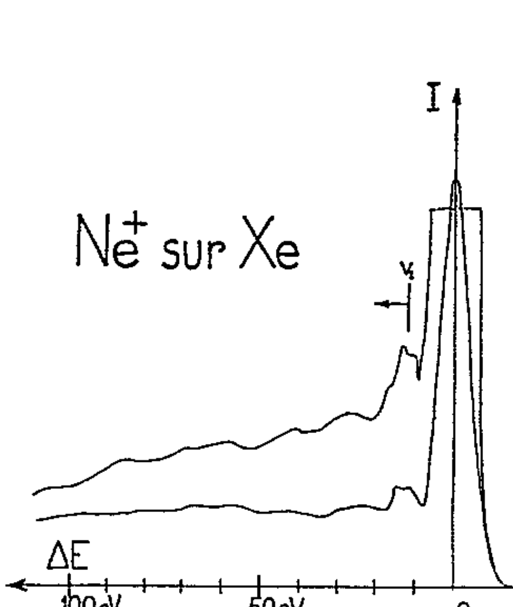


Fig. 8.

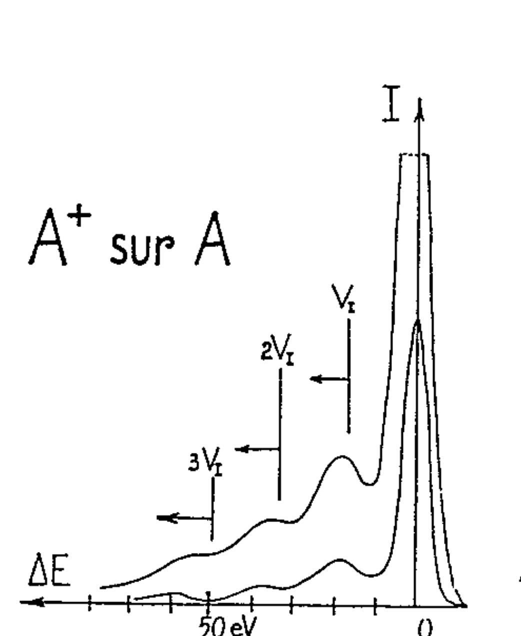


Fig. 3.

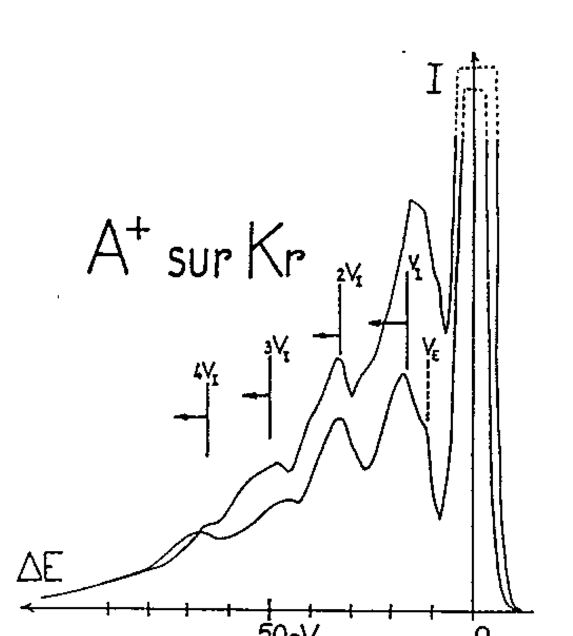


Fig. 6.

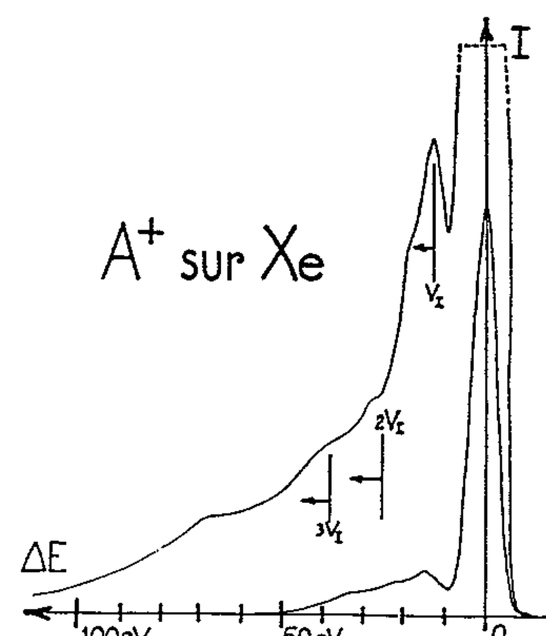


Fig. 9.

Un maximum s'étendant de 22 à 28 eV correspond à une double ionisation du xénon, avec un potentiel double de la première.

c. A^+ *sur* Xe. — On observe des pics nets à $\Delta E = 13, 25, 37$ eV et moins net à $\Delta E = 52$ eV. Ils correspondent aux ionisations simple, double,

triple et quadruple du xénon, avec des potentiels multiples de 13 eV, conformément à la théorie de l'évaporation.

Conclusion. — Cette Note comme la Note précédente a pour but d'exposer des résultats expérimentaux dont l'interprétation théorique n'est encore qu'embryonnaire. Il est à remarquer, en particulier, que les énergies d'ionisation citées ne sont que des seuils et, qu'en général, le maximum d'intensité de la perte d'énergie correspondante est décalé par rapport à ce seuil vers les pertes plus grandes. Pour compléter les informations recueillies et aider à l'interprétation, nous étudions l'influence de la pression du gaz cible et de l'énergie des ions incidents sur le spectre d'énergie des ions ayant traversé la cible. D'autre part, des mesures semblables ont été effectuées sur des cibles de gaz rares en utilisant des ions lithium. Les résultats seront publiés prochainement.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) M. Barat, J. Baudon et A. Septier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5379.
(2) A. Russek et M. T. Thomas, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 2015.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Interprétation de la transmission de cohérence hertzienne dans une vapeur atomique.* Note (*) de Mlle **Odette Nédelec**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une publication récente nous décrivons une expérience de précession cohérente observée par effet de cascade [(1), (2)] : un niveau de configuration $^3F_4$ du mercure est excité par électrons pulsés et nous observons la lumière émise au cours de la transition $^3D_3$-$^3P_2$. Le but de la présente Note est d'interpréter le phénomène de transmission de cohérence, cette cohérence étant introduite par l'excitation électronique, l'évolution ayant lieu dans un champ magnétique constant (dépolarisation magnétique, précession cohérente).

La première transition de désexcitation, $F \rightarrow D$, provoque une variation de la matrice densité dans le niveau intermédiaire D[(3), (4), (5)] :

$$\frac{d}{dt}\sigma_{dd'} = \Gamma_F \sum_{ff'} C(f; d')\, C(f'; d')\, \sigma_{ff'}, \qquad f - f' = d - d'.$$

Le coefficient de Clebsch-Gordan $C(J, m; m-\mu, \mu)$ est abrégé ici $C(m; \mu)$; nous poserons $\sigma_{ff'} = \sigma^0_{ff'}\, u_{ff'}$, $u_{ff'}$ étant le terme commun décrivant l'évolution des états de F tels que $f - f' = d - d'$; $\sigma^0_{ff'}$, est indépendant du temps et décrit l'état (F) dans lequel l'atome est porté par bombardement électronique à partir du fondamental S_0 (1). Pour un niveau déterminé, cette matrice d'excitation σ^0 dépend de la vitesse des électrons et de l'inclinaison β du jet par rapport à l'axe de quantification Oz; en première approximation nous négligeons l'effet du champ sur les propriétés du bombardement électronique; le champ magnétique définit l'axe Oz, le plan jet-champ permet de définir l'axe Ox, perpendiculaire à Oz, tel que $\alpha = 0$; le plan jet-champ est un plan de symétrie pour l'excitation et les $\sigma^0_{ff'}$ sont réels. Nous expliciterons cette matrice dans une publication ultérieure.

D'après ces notations, nous écrirons donc :

$$\frac{d}{dt}\sigma_{dd'} = C^F_{dd'}\, u_{ff'}$$

avec

$$C^F_{dd'} = \Gamma_F \sum_{ff'} C(f; d)\, C(f'; d')\, \sigma^0_{ff'}, \qquad f - f' = d - d'.$$

La variation totale de la matrice densité dans D due à l'excitation par F, à l'évolution, et à la désexcitation est :

$$\frac{d}{dt}\sigma_{dd'} = C^F_{dd'}\, u_{ff'} - i(d - d')\,\omega_D\,\sigma_{dd'} - \Gamma_D\,\sigma_{dd'};$$

A l'état stationnaire, la solution de cette équation différentielle sera :

— cas de la dépolarisation magnétique :

$$u_{ff'} = \frac{1}{\Gamma_F + i(f-f') - \omega_F}, \qquad \text{d'où} \qquad \sigma_{dd'} = C^F_{dd'} \frac{1}{\Gamma_D + i(d-d')\omega_D} \frac{1}{\Gamma_F + i(f-f')\omega_F};$$

— cas de la précession cohérente [si $\omega \gg \Gamma_F$ on peut ne conserver, pour les éléments non diagonaux, que le terme qui correspond à une résonance $\omega \simeq +(f-f')\omega_F$, par exemple] :

$$u_{ff'} = \frac{\frac{1}{2} e^{-i\omega t}}{\Gamma_F - i\omega + i(f-f')\omega_F},$$

d'où

$$\sigma_{dd'} = C^F_{dd'} \frac{e^{-i\omega t}}{2} \frac{1}{\Gamma_D - i\omega + i(d-d')\omega_D} \frac{1}{\Gamma_F - i\omega + i(f-f')\omega_F},$$

$\omega/2\pi$ est la fréquence d'excitation; $\omega_F/2\pi$, $\omega_D/2\pi$ sont les fréquences de Larmor des niveaux F et D dans le champ magnétique considéré. Γ_F et Γ_D sont les inverses des durées de vie.

On observe la lumière émise au cours de la deuxième transition de désexcitation $D \to P$: son intensité est proportionnelle [(3), (4), (5)] à :

$$\Gamma_D \sum_{\substack{dd' \\ p}} \langle p | \vec{e}_\lambda . \vec{D} | d \rangle \sigma_{dd'} \langle d' | \vec{e}_\lambda . \vec{D} | p \rangle,$$

$\vec{e}_\lambda$ est la polarisation d'observation rectiligne repérée par ses angles polaires β' et α'; $\langle p | \vec{D} | d \rangle$ représente la partie angulaire de l'opérateur dipolaire électrique entre les deux états :

$$\langle p | \vec{e}_\lambda . \vec{D} | d = p \pm 1 \rangle = \mp 2^{-\frac{1}{2}} \sin\beta' e^{\pm i\alpha'} C(d; p),$$
$$\langle p | \vec{e}_\lambda . \vec{D} | d = p \rangle = \cos\beta' C(d; p).$$

L'intensité observée sera proportionnelle à :

$$\left[\frac{\sin^2\beta'}{2} \sum_{\substack{d \\ p}} |C\underset{(d=p\pm 1)}{(d; p)}|^2 C^F_{dd} + \cos^2\beta' \sum_{\substack{d \\ p}} |C\underset{(d=p)}{(d; p)}|^2 C^F_{dd} \right] . A \qquad A = u_{dd}$$
$$- \left[\frac{\sin^2\beta'}{2} \sum_{\substack{dd' \\ p}} C(d; p) \underset{(d-d'=2)}{C(d'; p)} C^F_{dd'} \right] . B \qquad \underset{(d-d'=2)}{B} = u_{dd'} e^{2i\alpha'} + u_{d'd} e^{-2i\alpha'}$$
$$\pm \left[\frac{\sin\beta' \cos\beta'}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{dd' \\ p}} C(d; p) \underset{(d-d'=1)}{C(d'; p)} C^F_{dd'} \right] . C \qquad \underset{(d-d'=1)}{C} = u_{dd'} e^{i\alpha'} + u_{d'd} e^{-i\alpha'}$$
$$+ \text{ si } d, d' \leq p; \qquad - \text{ si } d, d' \geq p,$$

$u_{dd'}$ décrit l'évolution des états de $D (\sigma_{dd'} = C^F_{dd'} u_{dd'})$. B concerne la cohérence observée sur un couple de transitions $\sigma^- \sigma^+$ et C concerne

la cohérence observée sur un couple de transitions $\sigma^-\pi$ ou $\pi\sigma^+$. Explicitons A, B et C :

— dépolarisation magnétique

$$A = \frac{1}{\Gamma_D \Gamma_F},$$

$$B = \frac{e^{2i\alpha'}}{(\Gamma_D + 2i\omega_D)(\Gamma_F + 2i\omega_F)} + \frac{e^{-2i\alpha'}}{(\Gamma_D - 2i\omega_D)(\Gamma_F - 2i\omega_F)} = \frac{2\cos(-\varphi_2 - 2\alpha')}{\sqrt{\Gamma_D^2 + 4\omega_D^2}\sqrt{\Gamma_F^2 + 4\omega_F^2}},$$

$$C = \frac{e^{i\alpha'}}{(\Gamma_D + i\omega_D)(\Gamma_F + i\omega_F)} + \frac{e^{-i\alpha'}}{(\Gamma_D - i\omega_D)(\Gamma_F - i\omega_F)} = \frac{2\cos(-\varphi_1 - \alpha')}{\sqrt{\Gamma_D^2 + \omega_D^2}\sqrt{\Gamma_F^2 + \omega_F^2}};$$

— précession cohérente

$$A = \frac{1}{\Gamma_D \Gamma_F} + \frac{\frac{1}{2} e^{i\omega t}}{(\Gamma_D + i\omega)(\Gamma_F + i\omega)} + \frac{\frac{1}{2} e^{-i\omega t}}{(\Gamma_D - i\omega)(\Gamma_F - i\omega)}$$
$$= \frac{1}{\Gamma_D \Gamma_F} + \frac{\cos(\omega t - \varphi_0)}{\sqrt{\Gamma_D^2 + \omega^2}\sqrt{\Gamma_F^2 + \omega^2}},$$

$$B = \frac{\frac{1}{2} e^{-i\omega t + 2i\alpha'}}{(\Gamma_D - i\omega + 2i\omega_D)(\Gamma_F - i\omega + 2i\omega_F)} + \frac{\frac{1}{2} e^{i\omega t - 2i\alpha'}}{(\Gamma_D + i\omega - 2i\omega_D)(\Gamma_F + i\omega - 2i\omega_F)}$$
$$= \frac{\cos(\omega t - \varphi_2 - 2\alpha')}{\sqrt{\Gamma_D^2 + (\omega - 2\omega_D)^2}\sqrt{\Gamma_F^2 + (\omega - 2\omega_F)^2}},$$

$$C = \frac{\frac{1}{2} e^{-i\omega t + i\alpha'}}{(\Gamma_D - i\omega + i\omega_D)(\Gamma_F - i\omega + i\omega_F)} + \frac{\frac{1}{2} e^{i\omega t - i\alpha'}}{(\Gamma_D + i\omega - i\omega_D)(\Gamma_F + i\omega - i\omega_F)}$$
$$= \frac{\cos(\omega t - \varphi_1 - \alpha')}{\sqrt{\Gamma_D^2 + (\omega - \omega_D)^2}\sqrt{\Gamma_F^2 + (\omega - \omega_F)^2}},$$

$$\varphi_0 = \varphi_0^F + \varphi_0^D \begin{cases} \mathrm{tg}\,\varphi_0^F = \dfrac{\omega}{\Gamma_F}, \\ \mathrm{tg}\,\varphi_0^D = \dfrac{\omega}{\Gamma_D}, \end{cases} \qquad \varphi_2 = \varphi_2^F + \varphi_2^D \begin{cases} \mathrm{tg}\,\varphi_2^F = \dfrac{\omega - 2\omega_F}{\Gamma_F}, \\ \mathrm{tg}\,\varphi_2^D = \dfrac{\omega - 2\omega_D}{\Gamma_D}, \end{cases}$$

$$\varphi_1 = \varphi_1^F + \varphi_1^D \begin{cases} \mathrm{tg}\,\varphi_1^F = \dfrac{\omega - \omega_F}{\Gamma_F}, \\ \mathrm{tg}\,\varphi_1^D + \dfrac{\omega - \omega_D}{\Gamma_D}. \end{cases}$$

Pour l'effet de dépolarisation magnétique, on obtient les rotations φ_1 et φ_2 en faisant $\omega = 0$ dans les termes de phase précédents.

L'intensité π ou σ totale ne dépend pas de l'intensité du champ magnétique; la modulation due aux populations (A) est atténuée et déphasée par transmission, mais cet effet ne dépend que de la fréquence d'excitation et de la durée de vie des niveaux. Par contre, la modulation résonante (ou la polarisation transversale par rapport à Oz, ou Oy avec $\beta' = \pm \pi/4$) dépend du champ (B, C) et ne sera transmise que dans la mesure où les résonances des niveaux se recouvrent. Dans tous les cas, le déphasage (ou la rotation) est la somme des déphasages (ou des rotations) dans chacun des niveaux. La courbe de dépolarisation magnétique est

plus fine que chacune des courbes correspondant aux niveaux F ou D. La courbe de résonance par précision cohérente est déformée et déplacée par rapport aux résonances des deux niveaux, sauf si Γ_F et Γ_D sont très différents, l'emplacement et la largeur étant alors déterminés par le niveau ayant la durée de vie la plus longue : si $\Gamma_D \gg \Gamma_F$ on observera la résonance du niveau F atténuée (amplitude transmise $M_{(\omega)}$) et déphasée (φ^D) :

$$\frac{M_{(\omega)}}{M_{(\omega_{mini})}} = \frac{\Gamma_D}{\sqrt{\Gamma_D^2 + \left(\omega \frac{g_F - g_D}{g_F}\right)^2}}, \qquad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_F \ll \omega_{mini} \ll \Gamma_D \left| \frac{g_F}{g_F - g_D} \right|, \\ \omega > \omega_{mini}, \end{array} \right.$$

$$\text{tg}\,\varphi^D = \frac{\omega}{\Gamma_D} \frac{g_F - g_D}{g_F}.$$

Nous retrouvons donc pour la transmission de cohérence des propriétés comparables à celles du cycle de pompage optique ([3]). L'interprétation par la rotation amortie du moment angulaire transversal, ou l'analogie avec l'excitation d'un circuit électrique par un autre sont valables pour la transmission de cohérence mais ici le couplage n'a lieu que dans un sens et la matrice densité dans l'état F n'est jamais affectée par le passage dans l'état D (l'excitation se fait à partir du fondamental S_0 qui ne peut subir qu'une fluctuation de population, négligeable dans nos expériences, si l'intensité excitatrice est fonction du temps). Ces résultats peuvent être généralisés à une cascade à plusieurs niveaux; en particulier, dans la cascade que nous étudions expérimentalement, la cohérence transmise dans l'état métastable $^3P_2$ doit pouvoir être observée par absorption. Si l'on représente en coordonnées polaires l'amplitude et la phase φ de la modulation résonante correspondant à la première transition de désexcitation [formules de ([4])], on obtient un cercle passant par l'origine et $-(\pi/2) \leq \varphi \leq \pi/2$; pour un effet de cascade à n niveaux, cette construction doit être répétée n fois et il est alors possible d'obtenir une modulation dont le déphasage $|\varphi|$ soit supérieur à $\pi/2$: $|\varphi| \leq n(\pi/2)$. Il en est de même pour la phase de la modulation due aux populations et pour la rotation de la polarisation dans l'expérience de dépolarisation magnétique.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) Mlle O. Nédelec, Mme M. N. Deschizeaux, J. C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3130.

([2]) J. C. Pebay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 677.

([3]) C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423, réf. 447, 451.

([4]) J.-P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 329.

([5]) J.-P. Barrat, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541 et 633.

(*Laboratoire de Physique générale, Grenoble et Délégation générale à la Recherche Scientifique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Vibrations de valence* ν(CH) *des composés d'addition du fluorure de bore avec les oxydes diméthylique et diéthylique.* Note (*) de MM. **Jean Lascombe**, **Jacques Le Calvé** et Mlle **Marie-Thérèse Forel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans la région de 3 000 cm^{-1} à l'état gazeux, liquide et à l'état solide à — 180°C. La formation d'une liaison de coordination avec le fluorure de bore entraîne pour le massif d'absorption ν(CH) une diminution importante d'intensité, une modification de forme et une élévation des fréquences. Une attribution des bandes est proposée.

Le groupement méthyle d'un étheroxyde $ROCH_3$ présente, dans la région des vibrations de valence ν(CH), un massif d'absorption infrarouge qui possède, vers 2 800 cm^{-1}, une bande intense attribuée à la vibration en phase des trois liaisons CH (1). Cette position anormalement basse a été interprétée par l'existence d'une interaction entre les doublets libres de l'oxygène et les vibrateurs CH [(1), (2)]. D'autre part, E. et M. Taillandier ont remarqué que les spectres des oxydes diméthylique et diéthylique sont considérablement modifiés quand l'un des doublets de l'oxygène est engagé dans une liaison de coordination avec le fluorure de bore (3). Dans le cadre d'une étude des vibrations des composés d'addition de divers donneurs d'électrons avec le fluorure de bore (4), nous avions indépendamment enregistré le spectre infrarouge dans la région de 3 000 cm^{-1} des complexes $(CH_3)_2OBF_3$ et $(C_2H_5)_2OBF_3$.

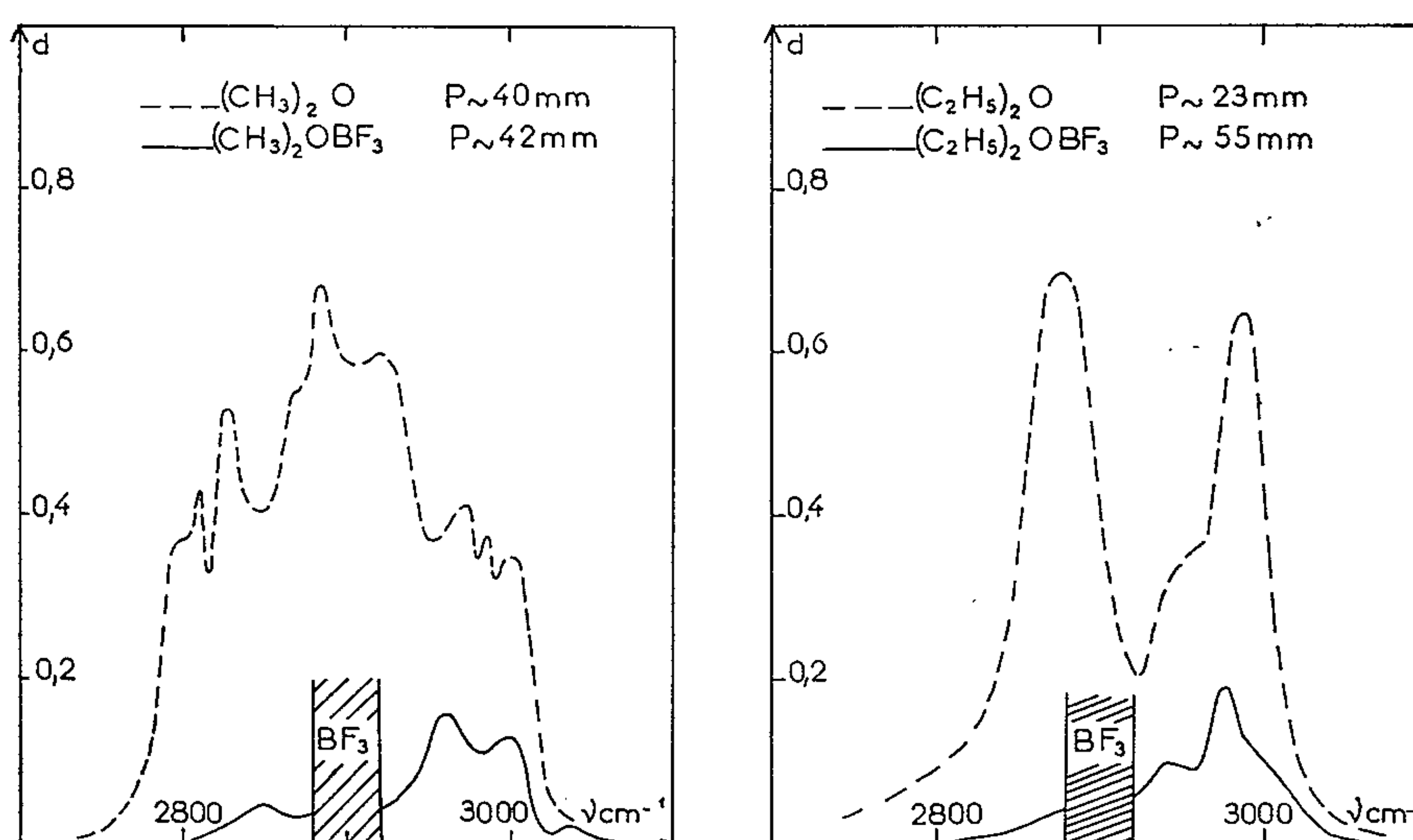


Fig. 1. — Spectre des vibrations de valence ν (CH) des éthers et de leurs complexes avec le fluorure de bore à l'état gazeux. Longueur de cuve : 5 cm; température voisine de 80°C; Spectromètre Perkin-Elmer modèle 421 à réseau. La région hachurée correspond à l'absorption du fluorure de bore en excès dont la pression était voisine de 90 cm.

Le spectre des complexes, examinés à l'état gazeux en présence d'un gros excès de fluorure de bore, montre que la formation d'une liaison de coordination entraîne, pour le massif d'absorption ν(CH), une diminution importante de l'intensité, une modification de la forme et une élévation des fréquences (*fig.* 1). A l'état condensé, les spectres des deux

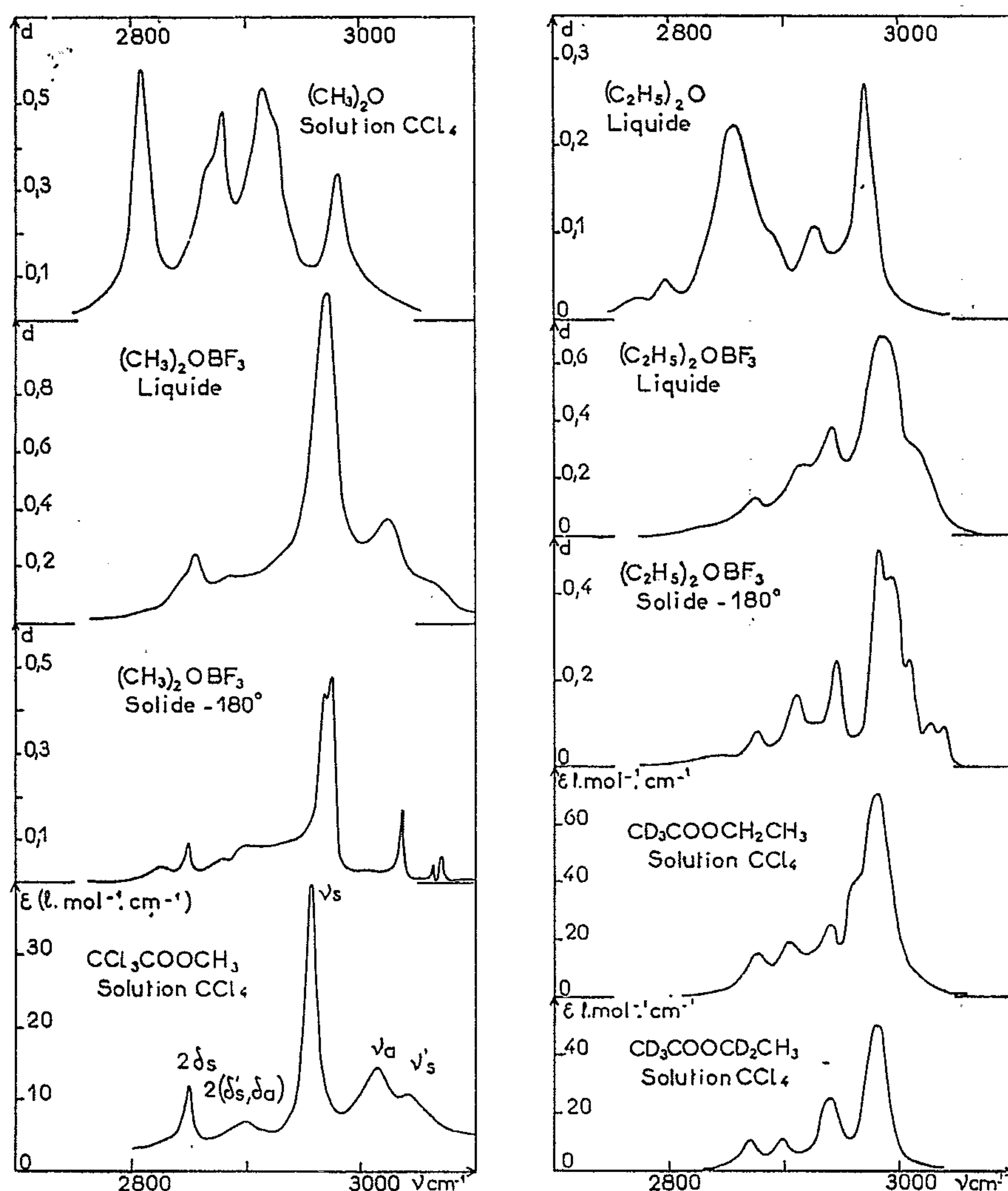


Fig. 2. — Spectre des vibrations de valence ν (CH) des complexes des éthers avec le fluorure de bore à l'état liquide et solide : comparaison avec ceux des éthers libres et des esters méthylique et éthylique.

Spectromètre Perkin-Elmer modèle 421.

Les spectres des molécules $CD_3COOCH_2CH_3$ et $CD_3COOCD_2CH_3$ sont ceux publiés par Nolin et Jones (5).

L'attribution des bandes du trichloroacétate de méthyle a été discutée précédemment (1).

complexes restent très différents de ceux des éthers libres, mais sont comparables à ceux des esters méthylique CCl_3COOCH_3 (1) ou éthylique $CD_3COOC_2H_5$ (5) (*fig.* 2).

Pour le complexe $(CH_3)_2OBF_3$, le rapprochement précédent suggère d'attribuer la bande la plus intense à 2 976 cm^{-1}, à laquelle correspond une raie Raman intense et polarisée ([6]), à la vibration de valence en phase des trois atomes d'hydrogène. Les absorptions à 3 030 et 3 068 cm^{-1} qui, dans le spectre Raman, se traduisent par des raies faibles et dépolarisées ([6]) sont dues aux deux autres vibrations de valence $\nu(CH)$. La bande à 2 863 cm^{-1} pourrait être attribuée à une vibration harmonique ou de combinaison. A l'état solide, les bandes sont plus fines et celles à 2 970 et 3 070 cm^{-1} se trouvent dédoublées; les éclatements, de 6 et 10 cm^{-1}, proviennent sans doute d'un couplage faible entre les deux groupements méthyle. Cette attribution diffère de celle proposée récemment par Begun, Fletcher et Palko ([6]).

La comparaison des spectres, obtenus dans les trois états physiques, montre en outre que les fréquences des vibrations $\nu(CH)$ augmentent au passage de l'état gazeux à l'état liquide et à l'état solide. Cette observation est en accord avec l'hypothèse déjà proposée ([4]) d'un renforcement de la liaison de coordination $O \rightarrow B$ aux états condensés.

Pour le complexe $(C_2H_5)_2OBF_3$ à l'état liquide, nous faisons correspondre les deux bandes à 2 996 et 2 948 cm^{-1} aux vibrations de valence du groupement CH_3 et les deux absorptions à 2 919 et 2 882 cm^{-1} aux harmoniques $2\delta(CH_3)$ [([1]), ([5])]; le sous-maximum à 3 030 cm^{-1} qui, à l'état solide, est remplacé par quatre bandes distinctes provient sans doute des vibrations de valence des groupements CH_2. Rappelons que dans le spectre de l'ester $CD_3COOCH_2CH_3$ la vibration antisymétrique $\nu_a(CH_2)$ se traduit par un épaulement à 2 962 cm^{-1} et que la vibration symétrique attendue vers 2 905 cm^{-1} se trouve masquée par les bandes du groupement CH_3 ([5]). Les vibrations $\nu(CH_2)$ de l'éther diéthylique comme les vibrations $\nu(CH_3)$ de l'éther diméthylique, sont donc déplacées vers les hautes fréquences par formation de liaison de coordination entre les atomes d'oxygène et de bore.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) M. T. Forel, *Thèse*, Bordeaux, 1962; J. P. Perchard, M. T. Forel et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1964 (sous presse); M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gémin et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1047.

([2]) M. Freymann et R. Freymann, *Cahiers de Physique*, 14, 1943, p. 9.

([3]) E. Taillandier et M. Taillandier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1522.

([4]) J. Le Calvé, *Thèse doctorat de 3e cycle en Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1964.

([5]) P. Nolin et N. Jones, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 1382.

([6]) G. M. Begun, W. H. Fletcher et A. A. Palko, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 655.

(Laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption dans l'ultraviolet de quelques acyle-phénols.* Note (*) de MM. **Robert Martin** et **François Krausz**, présentée par M. Paul Pascal.

A l'occasion de la préparation d'une série d'ortho- et para-propionylphénols (1) nous avons soumis 26 composés de ce type à une étude systématique de leurs spectres ultraviolets qui présentent des différences importantes selon qu'il s'agisse d'ortho- ou de para-acyle phénols.

Nous avons fait une analyse comparative des spectres des ortho- et para-acyle phénols. L'étude théorique des spectres de cette classe de composés est encore assez incomplète [(2), (3)]. Le même système de chromophores existe dans l'acétophénone. Celle-ci présente la bande R des cétones simples à 322 mμ, $\varepsilon = 43$, en même temps que la bande K des cétones conjuguées à 240 mμ, $\varepsilon = 12\,600$. Un doublet intermédiaire à 280 mμ ($\varepsilon = 900$) et 288 mμ ($\varepsilon = 800$) est attribuable au système benzénique. Dans le cas du phénol, nous observons un triplet (264 mμ, $\varepsilon = 1\,450$; 270 mμ, $\varepsilon = 2150$; 277 mμ, $\varepsilon = 2\,000$) attribuable également au système benzénique. On peut attendre que dans les propionyl phénols le spectre soit modifié par l'hydroxyle, mais sans changement de l'allure générale.

Les observations dans le cyclohexane montrent que la bande K subit par rapport à l'acétophénone un déplacement bathochrome de 10 à 20 mμ, sans changement sensible de ε. Il s'ensuit que la bande benzénique, 14 fois plus faible se trouve noyée dans la bande K et échappe à l'observation.

	Solvant : Cyclohexane.				Solvant : Éthanol.			
Nom du composé.	$\lambda_{max.}$	ε.	$\lambda_{max.}$	ε.	$\lambda_{max.}$	ε.	$\lambda_{max.}$	ε.
Propionyl-2 phénol	249 ; 255	9 700 ; 9 200	327	4 200	250	9 800	324	3 750
Méthyl-2 propionyl-6 phénol	255 ; 260	10 400 ; 9 400	333	4 000	256	10 350	331	3 600
Méthyl-4 propionyl-6 phénol	256 ; 263	12 600 ; 12 600	325	4 700	260	13 000	324	4 250
Méthyl-4 propionyl-6 phénol	251 ; 257	8 900 ; 9 000	340	4 100	254	9 700	336	3 800
Chloro-2 propionyl-6 phénol	254 ; 260	11 000 ; 10 200	333	4 300	254	9 400	329	3 750
Chloro-3 propionyl-6 phénol	257 ; 264	14 600 ; 14 000	323	5 200	257	13 650	318	4 700
Chloro-4 propionyl-6 phénol	248 ; 254	7 000 ; 7 000	341	4 100	247	7 100	335	3 600
Diméthyl-2.3 propionyl-6 phénol	261 ; 269	13 500 ; 12 800	332	4 100	264	13 700	332	3 900
Diméthyl-2.4 propionyl-6 phénol	257 ; 263	10 100 ; 9 700	345	4 100	259	10 350	344	3 800
Diméthyl-3.4 propionyl-6 phénol	257 ; 264	12 300 ; 12 600	336	4 600	261	12 900	334	4 300
Diméthyl-3.5 propionyl-6 phénol	265	11 300	332	4 100	257	4 150	–	–
Propionyl-4 phénol	258	13 400	–	–	276	14 700	–	–
Méthyl-2 propionyl-4 phénol	261	14 400	–	–	279	14 100	–	–
Méthyl-3 propionyl-4 phénol	259	11 400	–	–	271	13 450	–	–
Chloro-2 propionyl-4 phénol	259	13 500	–	–	270	13 900	–	–
Chloro-3 propionyl-4 phénol	254	9 400	–	–	269	10 250	–	–
Diméthyl-2.3 propionyl-4 phénol	259	11 000	–	–	274	10 600	–	–
Diméthyl-2.5 propionyl-4 phénol	260	12 500	–	–	274	12 300	–	–
Diméthyl-2.6 propionyl-4 phénol	264	14 300	–	–	280	13 350	–	–
Propionyl-3 phénol	243	8 400	299	2 400	250	8 000	308	2 550

On constate que cette bande K est dédoublée en deux maximums, distants d'environ 6 mμ, dans les dérivées ortho. Pour le seul exemple possédant un substituant en position 5, le satellite à courte longueur d'onde disparaît. Il ressemble en cela aux dérivés para à bande K simple.

Dans la bande R, l'observation la plus importante est l'effet fortement hyperchrome du phénol dans les cétones ortho où ε passe de 43 à plus de 4 000.

Dans les cétones para, au contraire, la bande R devient imperceptible. La longueur d'onde subit un effet bathochrome modéré (5 à 23 mμ).

Quand on prend l'éthanol comme solvant, il provoque pour la bande K des isomères para, un effet bathochrome d'environ 15 mμ, sans modification sensible de ε. Pour les dérivés ortho, cette bande devient unique. Sa longueur d'onde reste à peu près identique à la plus courte du doublet. L'intensité ne varie pas, sauf pour le dérivé substitué en 5. Ainsi cet exemple se singularise à nouveau. On peut remarquer que le groupe acyle se trouve enserré entre un CH_3 et l'hydroxyle.

La bande R, au contraire, subit un effet de solvant négligeable si l'on excepte encore le dérivé méthylé en 5, où elle disparaît dans l'alcool.

Le propionyl-3 phénol a sa bande K proche de celle de l'isomère ortho, mais sa bande R subit nettement des effets hypsochrome et hypochrome par rapport à l'ortho.

L'effet d'une substitution chlorée dans le noyau ne se distingue guère de celui d'un méthyle.

Nous avons ébauché l'étude de l'influence de la nature du groupement acyle sur le spectre d'absorption ultraviolet (dans l'alcool seulement). Cette influence est peu importante quand ce groupement est aliphatique.

	Ortho.				Para.	
	λ_{max}.	ε.	λ_{max}.	ε.	λ_{max}.	ε.
Acétyl phénol	252,5	10 900	324	3 300	275	14 300
Propionyl phénol	250	9 800	324	3 750	276	14 700
Butyryl phénol,	252	10 350	325	3 950	277	16 100

Par contre, quand il est aromatique, les bandes d'absorption sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde. C'est le cas du méthyl-3, benzoyl-6, phénol ($\lambda_{max} = 272$ et 336 mμ; $\varepsilon = 14\,800$ et 5 300) et du méthyl-3 benzoyl-4 phénol ($\lambda_{max} = 293$ mμ; $\varepsilon = 9\,900$).

Les importantes différences entre cétones ortho- et para-hydroxylées dépendent évidemment de la forte chelation en ortho qu'avait déjà montré leur volatilité qui permet de les séparer. Le spectre ultraviolet offre un excellent moyen d'étude de la constitution d'une hydroxyphénone.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) KRAUSZ et MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5594; MARTIN, *Thèse*, Paris, 1964.
(2) HIROAKY BABA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 76.
(4) JAFFÉ et ORCHIN, Theory and applications of UV Spectroscopy.

(*Établissements Alcasynthèse, Massy, Seine-et-Oise.*)

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE. — *Transitions électroniques dans l'infrarouge lointain : chlorures anhydres de praséodyme et de samarium.* Note (*) de MM. **Armand Hadni** et **Pierre Strimer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les transitions électroniques connues dans l'infrarouge pour les chlorures de terres rares se limitaient à celles trouvées récemment par Varsanyi (1) au-dessous de 3 μ. Dans l'infrarouge très lointain, nous décrivons deux transitions dipolaires électriques à 150 et 250 μ pour le chlorure de samarium dilué à 5 % dans le chlorure de lanthane, et, pour le chlorure de praséodyme pur, une transition dipolaire électrique à 100 μ; une transition dipolaire magnétique à 325 μ.

Nous avons montré, il y a quelques années, que tous les cristaux deviennent aussi transparents dans l'infrarouge lointain qu'ils le sont très souvent dans le domaine visible, à condition de les refroidir au moins à la température de l'hélium liquide (2). Il était dès lors tentant de rechercher des raies électroniques de faible fréquence correspondant à des ions situés dans divers réseaux cristallins. Il s'agit de transitions entre composantes du niveau fondamental de l'ion, légèrement séparées soit par le champ cristallin, soit par des couplages entre ions voisins. Le deuxième cas correspond aux niveaux de paires d'ions chrome dans le rubis concentré, couplés soit ferro-soit antiferromagnétiquement (3). Le premier cas peut être celui des ions des terres rares où les électrons de la couche $4f$ sont généralement considérés comme bien protégés du champ cristallin : dès lors les sous-niveaux qu'il produit sont distants, au plus, d'une centaine de nombre d'ondes. Nous avions attribué à une telle transition la raie à $33\,\text{cm}^{-1}$ du nitrate de néodyme hydraté (4). Il était intéressant de considérer des cristaux plus simples, en particulier exempts de molécules d'eau, dont les librations compliquent le spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain. Nous avons choisi les chlorures de terres rares anhydres, qui présentent l'avantage de produire, sans exception, une fluorescence et furent, de ce fait, particulièrement bien étudiés.

1. Chlorure anhydre de praséodyme. — L'ion praséodyme possède deux électrons $4f$, c'est-à-dire deux électrons avec un moment orbital $l = 3$. Dans l'état fondamental ($^3H_4$), le moment orbital total $L = 5$, les spins sont parallèles ($S = 2/2$), et le moment cinétique total $J = 4$. Dans un champ magnétique, chaque état J est décomposé en $2J + 1$ sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique M_J. Il y aurait donc ici 9 composantes.

Dans un champ électrique uniforme, deux sous-niveaux caractérisés par des valeurs opposées de M_J ne sont pas séparés et constituent un doublet de Kramer. La situation dépend aussi de la symétrie du champ cristallin.

1.1. *Transitions dipolaires électriques.* — Dans le cristal pur, chaque ion Pr^{3+} se trouve dans un champ électrique de symétrie C_{3h}. Les neuf composantes comprendront trois doublets de Kramer. Leur symétrie s'indiquera soit par les symboles classiques A′, A″, E″, E′, soit par les nombres quantiques cristallins d'Helwege $\mu = 0$; 3; ± 1; ± 2. Les règles de sélection, pour des transitions dipolaires électriques, sont données par le tableau suivant ([5]) :

	A′ ($\mu = 0$).	E″ ($\mu = \pm 1$).	E′ ($\mu = \pm 2$).	A″ ($\mu = 3$).
A′ ($\mu = 0$)	–	–	σ	π
E″ ($\mu = \pm 1$)	–	σ	π	σ
E′ ($\mu = \pm 2$)	σ	π	σ	–
A″ ($\mu = 3$)	π	σ	–	–

Tous les sous-niveaux sauf deux, l'un de symétrie A′($\mu = 0$), l'autre de symétrie A″($\mu = 3$) sont connus (*fig.* 4) à l'aide de données spectrométriques obtenues dans l'ultraviolet et le visible, à la température de l'hélium liquide sur des cristaux de chlorure de lanthane contenant des traces d'impuretés ([5]). Tous ces niveaux, et un autre à 197 cm^{-1}, interprété sous toutes réserves comme le niveau A′($\mu = 0$) manquant, se manifestent par des raies électroniques Raman dans un échantillon de chlorure de praséodyme pur ([6]).

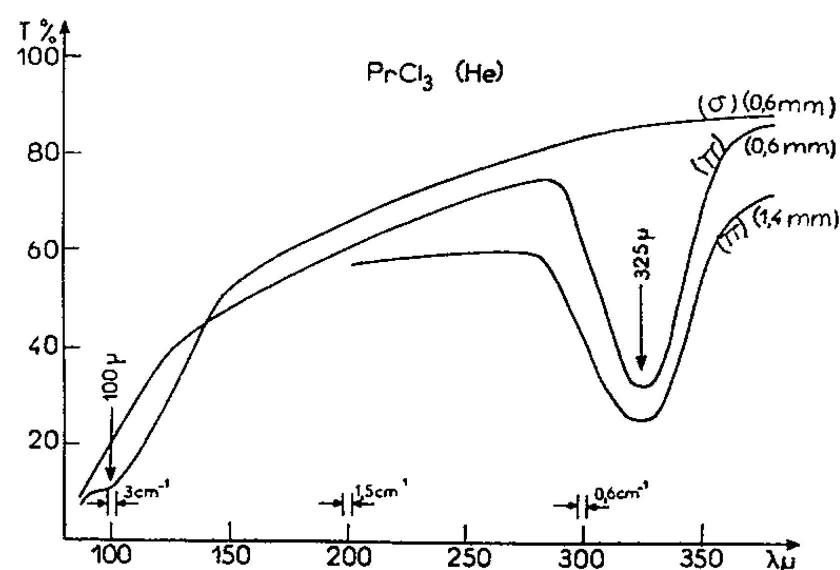


Fig. 1.

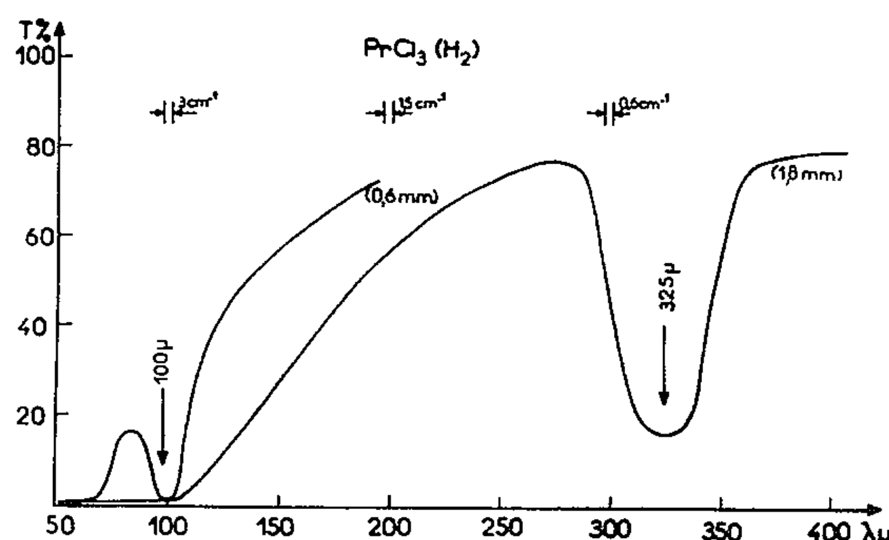


Fig. 2.

La figure 1 donne les spectres σ et π d'une lame taillée parallèlement à l'axe : la raie à 325 μ est du type π, la raie à 100 μ du type σ. La figure 2 représente le spectre axial (lame taillée perpendiculairement à l'axe), les deux raies persistent. La courbe relative à une lame d'épaisseur 0,6 mm correspond, non pas à la transmission de la lame, mais au quotient de celle-ci par la transmission d'une lame de même épaisseur de chlorure de lanthane. On se trouve, en effet, dans une région où le réseau cristallin commence à absorber fortement, et il faut distinguer l'absorption des ions de celle du réseau. On s'aperçoit aussi que la bande à 100 μ est plus intense que celle à 325 μ (elle apparaît peu marquée sur le spectre σ de la figure 2 : la diminution de la précision vient, en

particulier, de ce qu'on dispose de deux fois moins de lumière). L'intensité de la bande à 100 μ ($k_M \simeq 35$ cm^{-1}), la coïncidence des spectres a et σ permet de l'attribuer à une transition dipolaire électrique, autorisée d'ailleurs par les règles de sélection (*fig.* 4). L'intensité plus faible de la bande à 325 μ ($k_M \simeq 7$ cm^{-1}), la coïncidence des spectres a et π conduit à penser, au contraire, à une transition dipolaire magnétique (7) dont il faut envisager les règles de sélection.

1.2. *Transitions dipolaires magnétiques.* — En fait, on montre (6) que l'énergie potentielle d'un électron $4f$ dans un site de symétrie C_{3h} possède la symétrie D_{6h} et tous les états sont de symétrie paire :

$$A_{1g}(\mu = 0^+);\quad A_{2g}(\mu = 0^-);\quad B_{1g}(3^+);\quad B_{2g}(3^-);\quad E_{1g}(\pm 1);\quad E_{2g}(\pm 2).$$

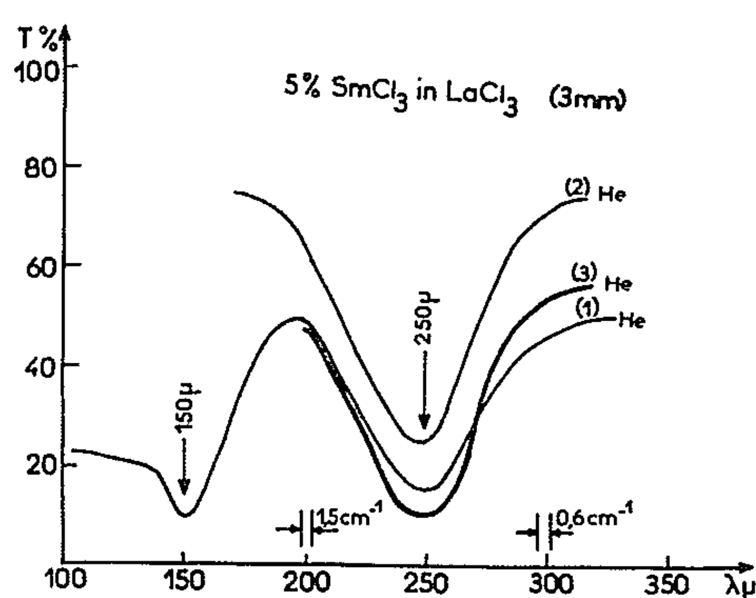


Fig. 3.

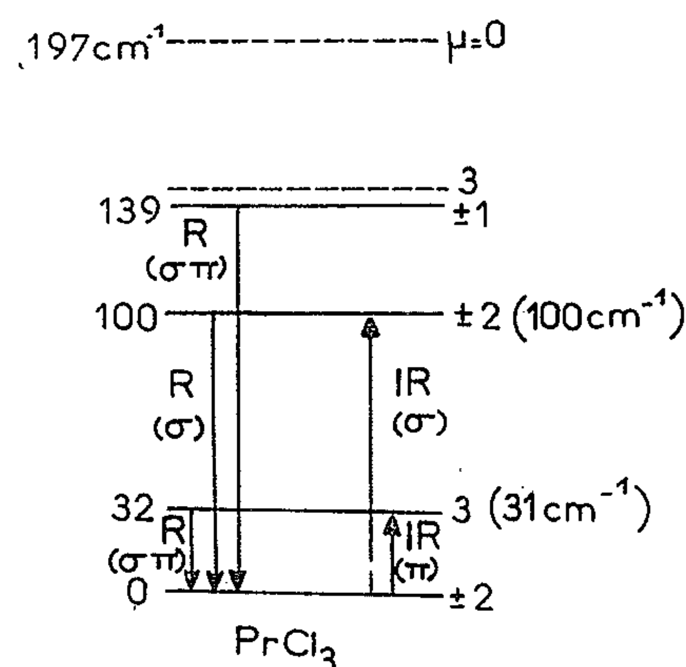


Fig. 4.

Il en résulte que les transitions dipolaires électriques considérées plus haut ne sont actives que par le jeu de petites perturbations, et que les transitions dipolaires magnétiques (et quadrupolaires électriques) sont actives avec des intensités proportionnelles à celles des transitions Raman. Or l'expérience montre (6) que les raies Raman, provenant de transitions entre le plus bas niveau de l'état fondamental $^3H_4$ et les autres sous-niveaux de ce même état, sont anormalement intenses (au moins autant que celles des raies de vibration du cristal). On pourrait ainsi expliquer que la raie dipolaire magnétique à 325 μ ne soit pas beaucoup plus faible que celle dipolaire électrique à 100 μ.

2. Chlorure de samarium dilué (5 % d'ions Sa^{3+} dans $LaCl_3$). — L'ion samarium possède cinq électrons $4f$, c'est-à-dire cinq électrons avec un moment cinétique $l = 3$. Dans l'état fondamental ($^6H_{5/2}$), le moment cinétique orbital L est égal à 5, les spins sont parallèles ($S = -5/2$), et le moment cinétique total $J = L + S$ s'écrit $J = 5/2$. Dans un champ magnétique, l'effet Zeeman décomposerait chaque état en $2J + 1$ sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique M_J : $M_J = \pm 5/2 ; \pm 3/2 ; \pm 1/2$.

Dans le cristal, le champ électrique a encore la symétrie C_{3h} et la décomposition n'apparaît pas complète. Deux niveaux avec des valeurs

opposées de M_J ne sont pas séparés. Le niveau fondamental de Sa^{3+} se trouve ainsi décomposé en trois doublets. Leurs positions sont connues à partir des spectres d'absorption et de fluorescence ([8]) (*fig.* 5) dans le visible.

On observe à la température de l'hélium liquide, deux raies d'absorption dans l'infrarouge lointain situées à 40 et 65,5 cm^{-1} (*fig.* 3). Leurs fréquences correspondent remarquablement bien avec le schéma de la figure 5, et les deux raies sont permises pour des transitions dipolaires électriques dont nous rappelons les règles de sélection dans ce cas ([1]) : $1/2 \to 1/2$: interdit;

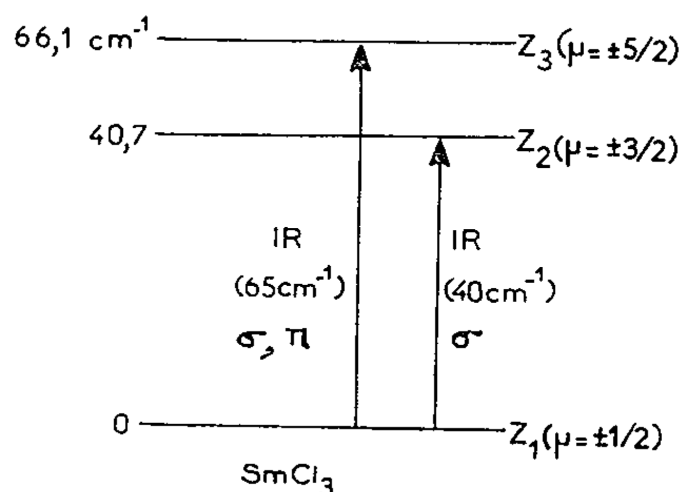


Fig. 5.

$1/2 \to 3/2$: polarisation σ; $1/2 \to 5/2$: polarisation σ, π. Sur la figure, la raie à 250 μ ne présente aucun dichroïsme, peut-être parce que l'échantillon a été mal taillé. En tenant compte de la dilution et de l'absorption générales du réseau, le coefficient d'absorption propre des ions atteindrait une valeur maximale $k_M \simeq 45$ cm^{-1} vers 250 μ.

Nous remarquons que les deux raies sont au moins aussi larges que celles du chlorure de praséodyme pur. En dépit de ce qu'on pouvait penser, on voit donc que les raies d'absorption dans un cristal dilué ne sont pas forcément plus étroites que dans un cristal pur (la largeur spectrale de la fente est indiquée sur les spectres). Les deux monocristaux étudiés ont été préparé par MM. Stoicheff, Hougen et Singh.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) F. Varsanyi et G. H. Dieke, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962 p. 835.

([2]) A. Hadni, J. Claudel, E. Decamps, X. Gerbaux et P. Strimer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1595.

([3]) A. Hadni, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 977; A. Hadni, G. Morlot et P. Strimer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 515.

([4]) A. Hadni et P. Strimer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 398.

([5]) G. H. Dieke et R. Sarup, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 741.

([6]) J. T. Hougen et S. Singh, *Proc. Roy. Soc.*, A, 277, 1964, p. 193.

([7]) On pourrait éventuellement supposer que le niveau inconnu $A'(\mu = 0)$ se trouve très près du niveau A'', c'est-à-dire à 33 cm^{-1}. La transition dipolaire électrique $E' \to A'$ est permise, mais sa polarisation du type σ ne convient pas.

([8]) M. S. Magno et G. H. Diexe, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2354.

(*Institut de Physique*
de la Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

EFFET RAMAN. — *Photographie rapide de spectres Raman au moyen d'un amplificateur de luminance.* Note (*) de M. **Michel Bridoux** (1), présentée par M. Jean Lecomte.

Description de deux montages utilisant un tube photoélectrique amplificateur de luminance permettant la photographie rapide de spectres de faible intensité. Le spectre Raman du tribromure de phosphore s'obtient au bout d'un temps de pose de l'ordre du centième de seconde.

Les photomultiplicateurs, associés à des monochromateurs très lumineux, permettent actuellement l'exploration successive des divers éléments d'un spectre Raman en des temps extrêmement courts (2). Si de tels spectromètres constituent un moyen d'observation très intéressant de l'effet Raman, le spectrographe à récepteur photographique reste toujours une méthode complémentaire indispensable, voire même la seule méthode utilisable, quand il s'avère nécessaire de recueillir simultanément toute l'information contenue dans un large intervalle spectral.

La fabrication de réseaux de diffraction à grand nombre de traits permet actuellement de réaliser des spectrographes très lumineux donnant la photographie des spectres Raman en des temps de pose très courts [(3), (4)].

D'autre part, le développement industriel encore récent des tubes amplificateurs de luminance ou intensificateurs d'images ouvre à la photographie des phénomènes peu lumineux, une nouvelle voie qu'il nous a paru intéressant d'exploiter. Nous avons utilisé pour nos premiers essais un tube fabriqué en France : le tube amplificateur de luminance C. F. T. H. n° 9450 A (5). L'amplificateur possède une couche photosensible avec maximum de sensibilité à 4 400 Å. Le spectre à examiner est projeté sur la photocathode qui la transforme en une image électronique. Les électrons libérés sont alors accélérés et focalisés par une optique électronique sur un écran fluorescent qui reproduit une image réduite en grandeur d'un facteur 7, beaucoup plus brillante. Cette image peut être photographiée au moyen d'une caméra très lumineuse. Nous décrivons deux montages réalisés et donnons des résultats obtenus à l'aide de cette méthode.

1. *Montage utilisant un spectrographe à prismes.* — Le tube étant affecté d'un facteur de réduction important, il était nécessaire de l'associer à un spectrographe suffisamment dispersif capable de fournir après amplification électronique, un spectre Raman avec une résolution suffisante.

Nous avons réalisé un premier montage (3) utilisant un spectrographe Huet à deux prismes dont l'optique de chambre de 470 mm de focale a été remplacée par un objectif de 1525 mm de focale (dispersion réciproque dans le plan focal de l'objectif : 30 cm^{-1}/mm aux environs de 4 358 Å).

Le spectre Raman à étudier est projeté sur la photocathode du tube amplificateur de luminance. On peut observer sur l'écran fluorescent un intervalle spectral de 1500 cm^{-1} avec une dispersion autour de la radiation 4 358 Å de 210 cm^{-1}/mm et une limite de résolution de l'ordre de 18 cm^{-1}.

La figure 1 montre un enregistrement effectué au microphotomètre d'un spectre Raman obtenu par photographie de l'écran fluorescent [source lumineuse excitatrice : deux lampes à mercure en silice de 1800 W

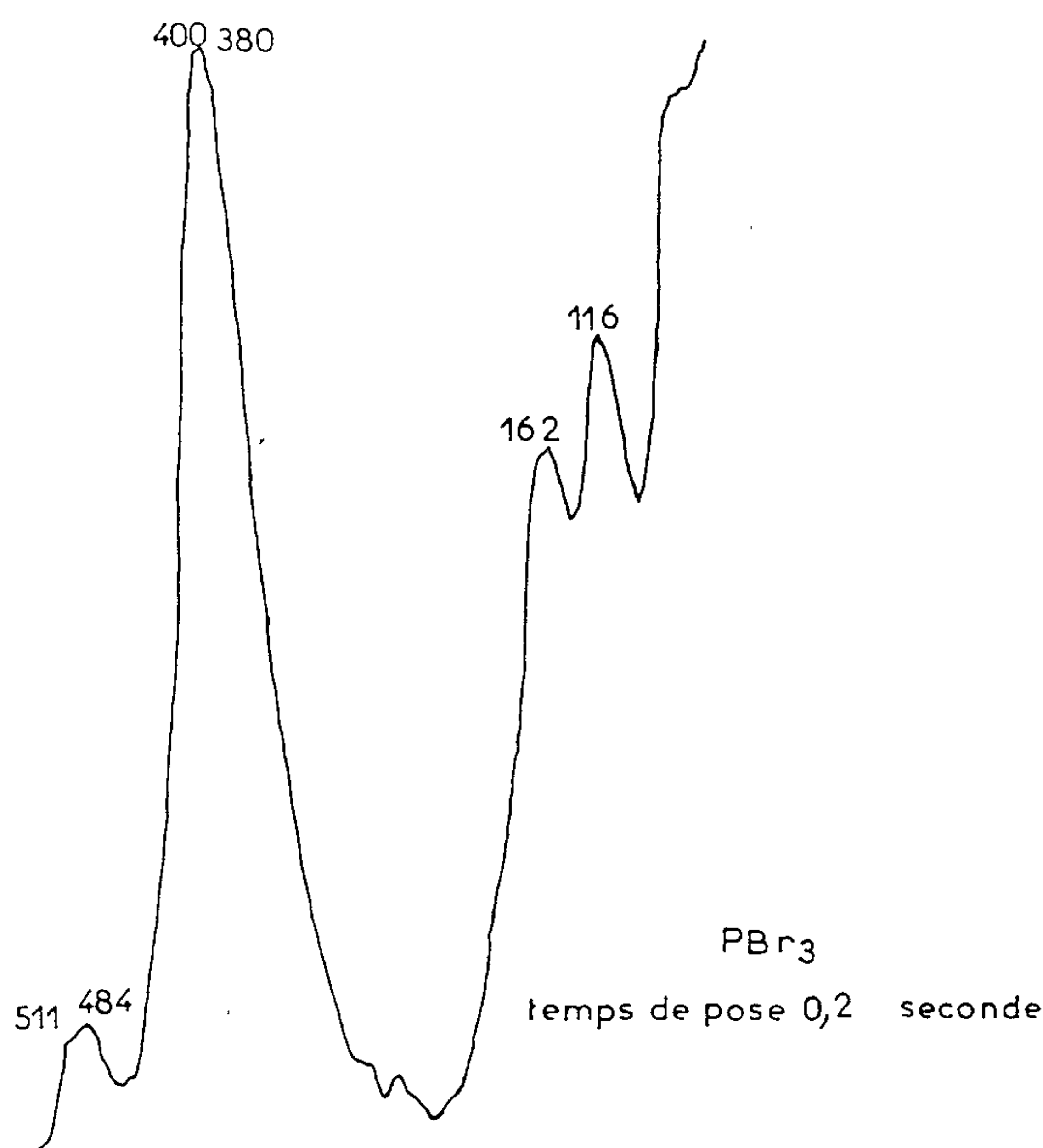


Fig. 1.

chacune ([6])]. Ce spectre est obtenu au bout d'un temps de pose de quelques dixièmes de seconde sur plaque Eastman Kodak (émulsion : classe D).

Il semble intéressant d'évaluer le gain réellement apporté par l'amplification électronique. Le spectre du tribromure de phosphore est obtenu par photographie de l'écran fluorescent au bout d'un temps de pose de l'ordre de 0,2 s, le même spectre en photographie directe sur la même émulsion photographique demande un temps de pose de l'ordre de 100 s.

Le gain réel ne peut être évalué qu'en tenant compte de la diminution importante de résolution introduite par le tube électronique. On peut estimer qu'une résolution de même ordre que celle mesurée sur l'écran fluorescent serait obtenue avec le même système dispersif en utilisant un objectif de chambre photographique de 215 mm de focale. Un tel spectrographe serait alors 50 fois plus lumineux que le spectrographe décrit,

et permettrait de photographier le spectre du tribromure de phosphore en 2 s.

Le gain, par rapport à un système exclusivement optique de même résolution, est donc de l'ordre de 10. Ce premier résultat intéressant nous a amené à concevoir un spectrographe à réseau plus lumineux directement adaptable au tube amplificateur.

2. *Montage utilisant un spectrographe à réseau* (*fig.* 2) :

— Système dispersif : réseau plan Bausch and Lomb, surface gravée 105×125 mm, 2160 traits/mm à « blaze » très large avec maximum vers 4 000 Å;

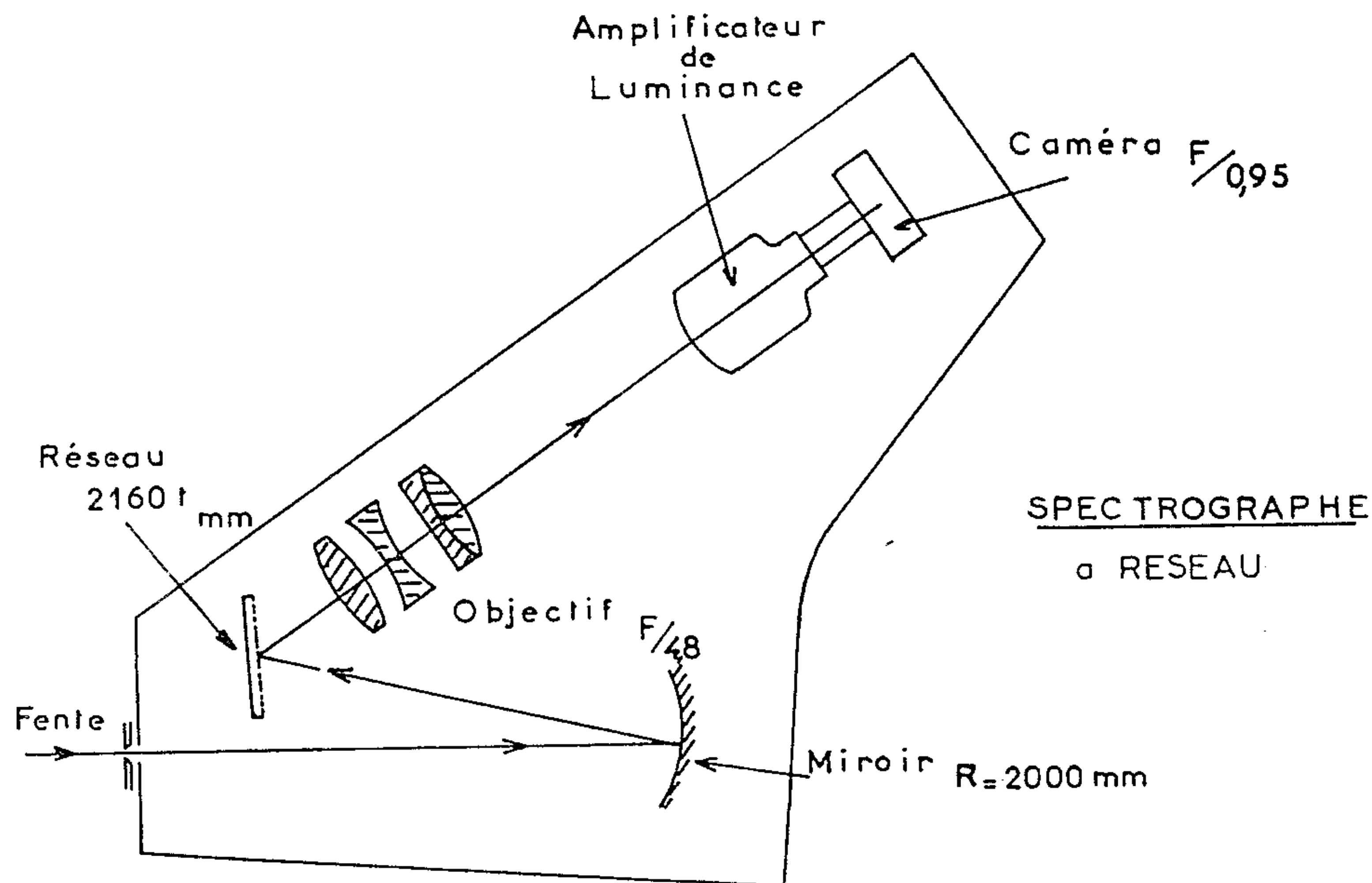


Fig. 2.

— Collimateur : miroir de rayon de courbure 2 000 mm et de 250 mm de diamètre;

— Objectif de chambre photographique : distance focale : 600 mm; ouverture : 125 mm.

Les dispersions réciproques, mesurées dans le plan focal de l'objectif sont respectivement 23 cm^{-1}/mm vers 4 358 Å, 10 cm^{-1}/mm vers 5 460 Å.

Nous avons donc un spectrographe de dispersion supérieure à celle du spectrographe à prismes précédemment décrit et qui possède une meilleure luminosité.

La photocathode du tube amplificateur de luminance se place dans le plan focal de l'objectif de chambre photographique.

La dispersion, autour de la radiation 4 358 Å, mesurée sur l'écran de sortie du tube électronique est de l'ordre de 150 cm^{-1}/mm, avec une limite de résolution dans la même région spectrale de l'ordre de 13 cm^{-1}.

Nous avons pu, avec ce dispositif, obtenir par photographie de l'écran fluorescent, le spectre du tribromure de phosphore au bout d'un temps de pose de l'ordre de 0,02 s (source de lumière : lampe à vapeur de mercure de 2 kW excitée en haute fréquence).

Ces premiers travaux ont permis de mettre en évidence l'intérêt que peut présenter, en spectrographie Raman, le recours à des tubes électroniques intensificateurs d'images.

L'amplificateur que nous avons utilisé n'apparaît pas idéal pour le problème envisagé. Nos travaux se poursuivent actuellement par l'étude de tubes ayant des photocathodes à maximum de sensibilité dans d'autres régions du spectre [(4), (7)]; ces tubes de grandissement voisin de 1 possèdent une bonne résolution et peuvent être directement éclairés à partir d'objectifs très lumineux. Les tubes à plusieurs étages en cascade ou les tubes à émission secondaire (8), donc à gain important, doivent permettre, d'autre part, d'accroître de façon plus notable le gain par rapport à la spectrographie classique. Rappelons également la Caméra Électronique de Lallemand (8), qui constitue à elle seule un récepteur très supérieur aux plaques photographiques utilisables dans le visible, tant par sa limite de sensibilité que par son gain.

Il semble donc que ces premiers résultats puissent être améliorés et permettront de rendre de nombreux services chaque fois qu'il s'agit d'observer des spectres de faible intensité.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Henri Delhaye et Robert Demol.

(2) M. Delhaye, *Thèse*, Lille, 27 juin 1960.

(3) M. Bridoux, F. Wallart et M. Delhaye, *Photographie rapide des spectres Raman* (*Publ. du G. A. M. S.*, 4, 1963, p. 309-318).

(4) M. Delhaye, M. Bridoux, Mme Crunelle-Cras, M. Migeon et F. Wallart, *Raman Colloquim*, Freundenstadt, 10-13 mars 1964 (sous presse).

(5) L. F. Guyot, *L'onde électrique*, 41, n° 408, 1951, p. 220-228.

(6) R. Dupeyrat, M. Harrand et R. Tierce, *Rev. min. Mines*, 15, 1959, p. 494.

(7) M. Migeon, Communication à la Société chimique de France, Section de Lille, séance du 24 avril (sous presse).

(8) *Advances in Electronic and Electron Physics*, 16, Academic Press, New York, 1962.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille.*)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Mesure des faibles effets Faraday de résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de M. **Yves Servant**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description de méthodes permettant la mesure des rotations et des ellipticités des faibles « anomalies » Faraday à la résonance paramagnétique électronique. Application aux poudres cristallines de $CuSO_4 5H_2O$ et $MnCl_2 4H_2O$.

Poursuivant l'étude simultanée des rotations et des ellipticités des « anomalies » d'effet Faraday des sels paramagnétiques dans leur région de résonance magnétique électronique, j'ai été amené à affiner et compléter la méthode que j'avais précédemment décrite [1], afin de pouvoir mesurer des effets encore plus faibles.

a. Extrapolation de la méthode antérieure. — Pour la mesure des ellipticités correspondant à des atténuations supérieures à 54 dB et allant jusqu'à 69 dB, j'ai été amené à reculer de 20 à 5 dB le tarage conventionnel et à adopter 9 dB comme tarage corrigé. Si, à partir de ce tarage corrigé, la lecture directe donne n dB, l'ellipticité, en décibels, vaut $(n-5)$.

b. Méthode de recoupement rapide. — J'utilise, pour les contrôles rapides, une méthode que je crois nouvelle, directement inspirée de la méthode du « minimum doublé » employée pour la mesure des taux d'ondes stationnaires. Elle consiste à mesurer l'intervalle angulaire $\Delta\xi$ qui sépare les deux positions de la sonde analyseur donnant une déviation double de la déviation minimale (lors des pointés du petit axe). On montre que l'ellipticité cherchée est

$$\beta = \frac{\Delta\xi}{2}.$$

c. Méthode de relevés directs (à sonde fixe) des courbes de pouvoir rotatoire magnétique et d'ellipticité. — Cette méthode qui, à ma connaissance, est également originale, est basée sur le résultat de calcul suivant :

Soit une vibration incidente, légèrement elliptique, d'ellipticité b et d'inclinaison de grand axe a, tombant sur le milieu gyromagnétique susceptible de transformer (par dichroïsme circulaire magnétique) une vibration rectiligne en une vibration tournée de α et d'ellipticité β.

Si d'abord $b = 0$ (et il faudra réduire l'ellipticité résiduelle des guides, en les tournant sur eux-mêmes, jusqu'à réaliser ce réglage) et si l'analyseur est croisé avec la direction origine, la déviation du microvoltmètre associé à l'analyseur est (pour les puissances faibles) $\delta = k[(a+\alpha)^2 + \beta^2]$. Si au contraire $b \neq 0$ (et il sera souvent nécessaire d'ajouter à l'ellipticité résiduelle des guides une ellipticité supplémentaire, obtenue au moyen d'une mince bande diamétrale de téflon, convenablement orientée) et si l'analyseur est croisé, cette fois, avec la direction a, la déviation est $\delta = k[\alpha^2 + (b+\beta)^2]$.

Dans les deux cas, en opérant successivement en champ direct $+B$ et en champ inverse $-B$, on obtient des différences $\Delta\delta = \delta_{+B} - \delta_{-B}$ respectivement proportionnelles à α et β. Mais, au lieu de mesurer les

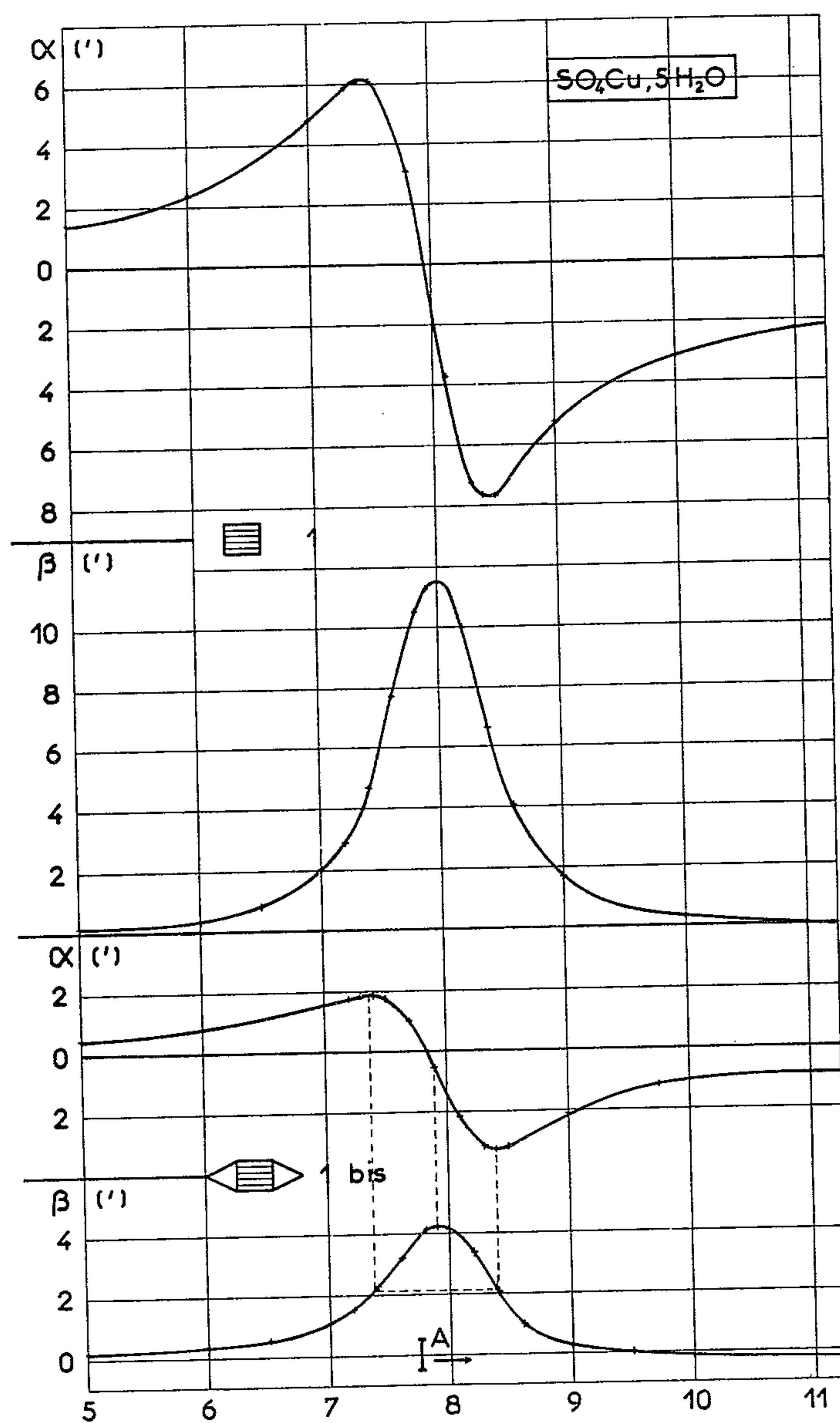


Fig. 1 et 1 *bis*.

déviations sur une échelle linéaire, on les lit en décibels. Le calcul montre alors qu'on a

$$(\Delta\delta)^{dB} = 17,37 \frac{\alpha}{a} \quad \text{dans le premier cas,}$$

$$(\Delta\delta)^{dB} = 17,37 \frac{\beta}{b} \quad \text{dans le deuxième cas,}$$

à mieux de 1 % près, à condition que a et b soient choisis de manière que les rapports α/a et β/b soient de l'ordre de 1/10. Cette condition se

trouve automatiquement réalisée si l'on s'arrange pour que les mesures δ_{+B} et δ_{-B} puissent se lire sur l'échelle dite « étalée » o — 2 dB du tosmètre.

Ainsi, rotations α et ellipticités β sont traitées de manière symétrique, ce qui est normal puisqu'une ellipse d'orientation donnée n'est pas autre chose qu'une rotation complexe $\alpha - j\beta$.

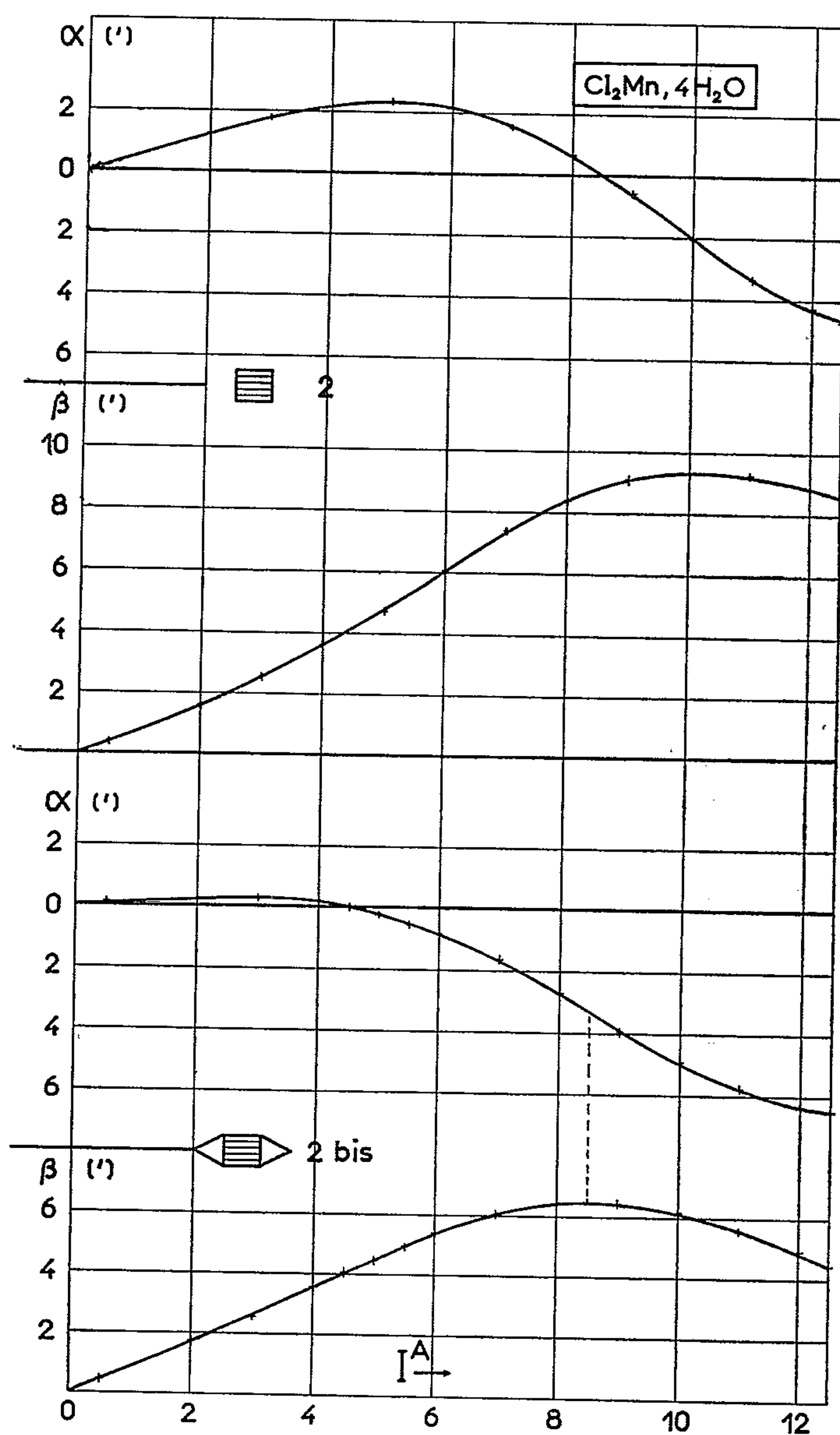


Fig. 2 et 2 *bis*.

Avec cette méthode, pour des effets de l'ordre de 5′ à 10′, α *et* β *sont déterminables en valeur absolue à une précision de l'ordre du dixième de minute.*

Applications. — *a. Étude du sulfate de cuivre.* — Il s'agit de sulfate RP à 5 mol d'eau $CuSO_4 5H_2O$. La cuve, de diamètre intérieur 64,2 mm et

de longueur utile 46 mm, en contient $m = 208,5$ *g*. La figure 1 donne les résultats en cuve « nue », limitée par des galets ($\theta = 1,3$).

La figure 1 *bis* donne les résultats pour la même cuve adaptée par des cônes en lucoflex ($\theta = 1,1$). La correspondance entre champ et courant magnétisant est $B^{Gs} = 135,7 . I^{A}$. La fréquence utilisée est 3 320 MHz.

Le facteur de décomposition *g* correspondant au maximum d'ellipticité est ici (*fig.* 1 *bis*) $g = 2,21$ alors que les mesures faites au spectromètre RPE Varian (en 3 cm) donnent, pour le maximum de la courbe d'absorption de résonance $g = 2,22$.

b. Étude du chlorure de manganèse. — Il s'agit du chlorure RP, à 4 mol d'eau $MnCl_2 4H_2O$. La cuve, de 64,2 mm de diamètre intérieur et de 46 mm de longueur utile, en contient $m = 191,2$ *g*. La figure 2 donne les résultats en cuve « nue » ($\theta = 3,0$) et la figure 2 *bis* en cuve adaptée par des cônes de lucoflex ($\theta = 1,1$).

Le facteur *g*, relatif au maximum d'ellipticité (*fig.* 2 *bis*) vaut 2,06, contre 2,063 déterminé au spectromètre Varian pour le maximum RPE. La courbe d'absorption de résonance a pour largeur à mi-hauteur (en 3 cm) 1600 Gs, alors que la largeur à mi-hauteur de la courbe d'ellipticité est 1400 Gs. La corrélation entre les grandeurs de l'anomalie rotatoire et de l'ellipticité maximale, soit respectivement 7′ et 6′,5, est celle de « l'effet Cotton ».

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Y. SERVANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1455 et 2991.

(*Centre d'Optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude radiocristallographique de la transition ordre-désordre dans le ferrite de lithium spinelle.* Note (*) de MM. **Michel Brunel** et **François de Bergevin**, transmise par M. Louis Néel.

Les variations du degré d'ordre à longue distance et du paramètre de la maille sont déterminés dans le composé Fe_5LiO_8 par diffraction des rayons X à haute température.

Braun ([1]) montre l'existence d'une transition ordre-désordre dans Fe_5LiO_8 au voisinage de 735°C. L'apparition d'un ordre 1-3 entre les ions Fe^{3+} et Li^+ des 16 sites octaédriques occupés de la maille spinelle entraîne un changement de groupe d'espace : de $F\,d\,3\,m$ à $P\,4_1\,3\,2$, donc l'apparition de raies de surstructure.

Il paraît intéressant de mesurer, pour ce composé ionique, les variations, en fonction de la température :

1° du degré d'ordre à longue distance S;

2° du paramètre a de la maille.

Kato détermine S par étude aux rayons X d'échantillons trempés ([2]) et les variations de a par dilatométrie ([3]).

La présente Note expose la détermination de a et S par diffraction de rayons X à haute température.

L'étude a été faite à l'aide d'une chambre haute température d'un type commercial et de caractéristiques suivantes :

— diamètre du film : 19 cm;

— thermocouple placé à quelques millimètres de l'échantillon, ce qui entraîne une erreur sur la température lue. Un étalonnage par l'observation de la fusion de l'aluminium a montré un décalage de l'ordre de 80°C. Les températures lues ont été corrigées par addition d'une quantité constante au-dessus de 500°C;

— chauffage sous vide, ce qui limite la durée des expériences et la température maximale accessible, car l'échantillon se décompose par sublimation de Li_2O et se transforme en Fe_2O_3.

La radiation employée étant CoK_α filtrée, l'utilisation de tubes de silice scellés entraîne des temps de pose beaucoup trop longs (plus de 24 h).

Nous avons adopté la géométrie suivante : un porte-échantillon plan, en acier inoxydable, dans lequel est tassée la poudre, oscille de 10 à 15° autour d'une position moyenne. Les temps de pose étant assez courts (de 3 à 6 h), ceci permet un nombre d'expositions assez important avec le même échantillon. Cependant le faisceau diffracté n'est focalisé sur le film (méthode de Brentano) que pour un intervalle angulaire assez faible, d'où la nécessité de deux séries de clichés.

SÉRIE 1 : *Focalisation aux angles faibles.* — La variation du paramètre S est obtenue par mesure du rapport des intensités des raies (210) et (220), peu sensibles aux paramètres de positions atomiques. Ces intensités, ramenées à des valeurs comparables par la méthode de superposition de deux films, sont lues au microphotomètre.

Nous avons posé

$$S^2(T) = \left(\frac{I_{210}}{I_{220}}\right)_{(S)} \quad \left(\frac{I_{220}}{I_{210}}\right)_{(S=1)}$$

L'état de référence (S = 1) est celui d'un produit chauffé 15 jours à 450°C.

Ces expériences ont été faites à des températures croissantes, atteintes chacune 30 mn à 1 h avant la pose.

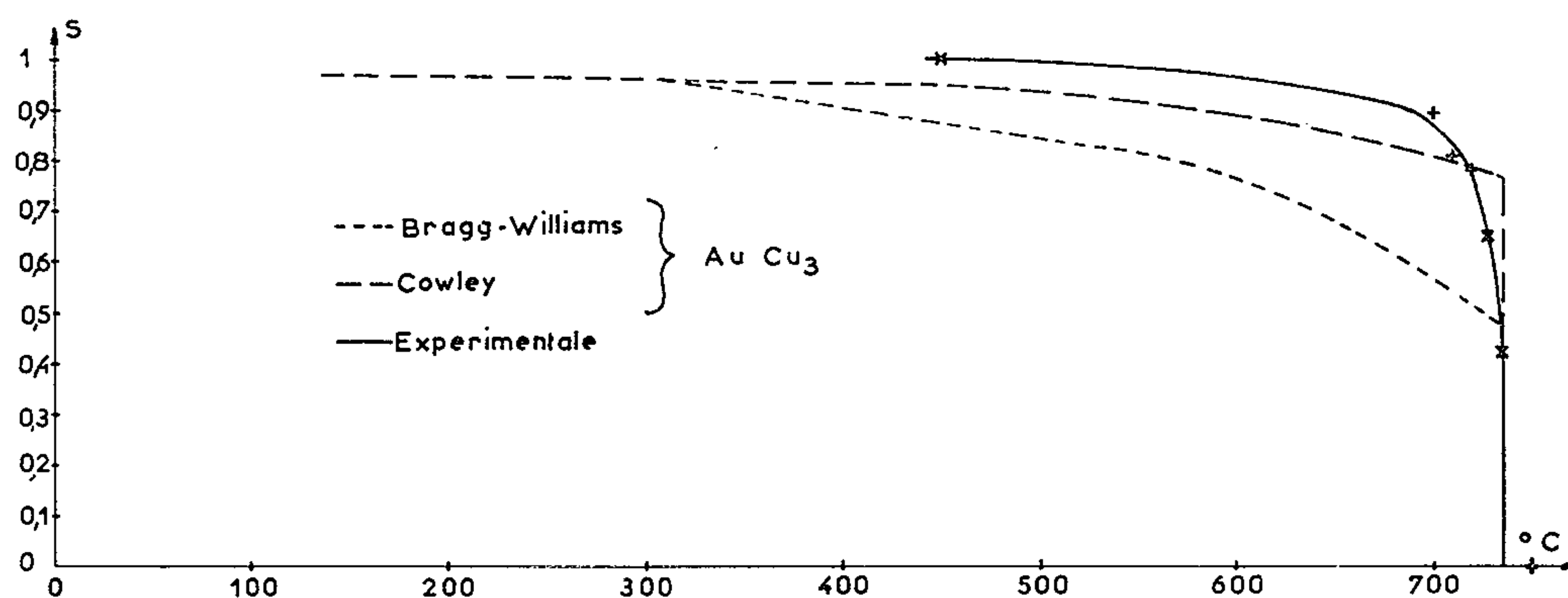


Fig. 1. — Paramètre d'ordre à longue distance en fonction de la température.

SÉRIE 2 : *Focalisation aux grands angles.* — Le paramètre *a* de la maille est obtenu par extrapolation sur trois raies en fonction de $\cos^2\theta$.

Cependant, l'erreur sur la température lue varie d'une série à l'autre, d'autre part il n'apparaît pas de raies de surstructure visibles aux grands angles : la position du point de transition sur la courbe *a* en fonction de *t*, ne peut donc être définie que par l'utilisation d'un autre montage.

SÉRIE 3. — A cette fin la poudre échantillon mouillée est agglomérée sur un fil de platine. On réalise ainsi un montage Debye-Scherrer qui permet simultanément de mesurer *a* et d'observer les raies de surstructure. Les temps de pose étant longs (10 à 12 h) et la destruction du produit plus rapide, ce procédé ne peut s'utiliser pour une série complète de mesures.

RÉSULTATS. — La courbe 1 montre la variation de S obtenue par la première série de mesures, et la courbe 2 la variation de *a* obtenue par les deuxième et troisième séries.

Les températures de la troisième série ont été corrigées par comparaison avec le point de transition donné par la courbe 1 (un étalonnage par la

fusion de l'aluminium a donné la même correction). Celles de la deuxième série l'ont été ensuite par comparaison avec les mailles de la troisième série. Cependant ces corrections de température ne peuvent être valables que dans un intervalle assez limité; c'est pourquoi la courbe 2 n'a pas été prolongée au-delà de 850°C.

Après un chauffage à 800° et une descente en 15 h jusqu'à 500° l'échantillon retrouve sa maille initiale.

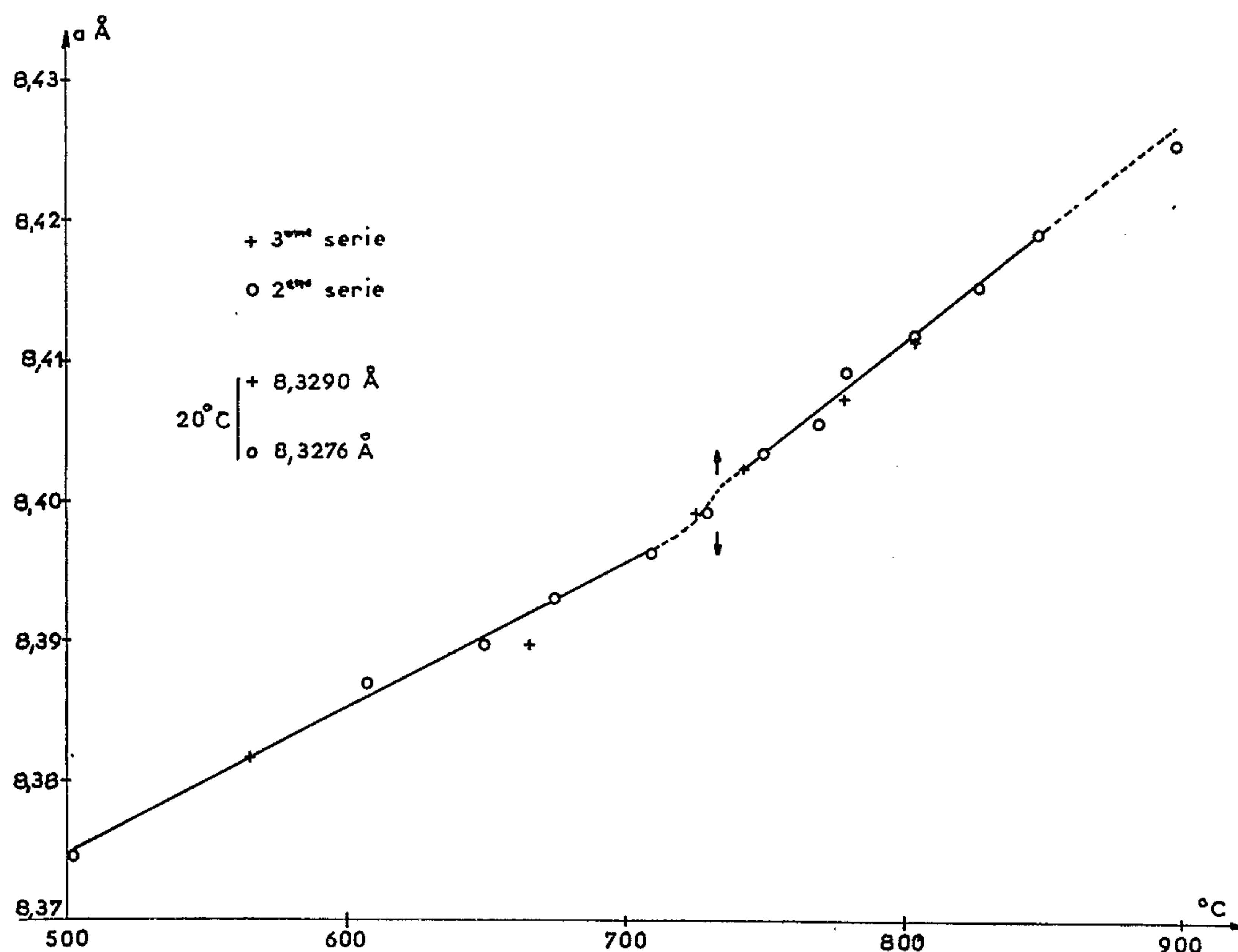


Fig. 2. — Variations de a en fonction de la température.

Discussion. — La courbe obtenue pour S ne permet pas de conclure de façon certaine quant à l'ordre de la transition. Il semble en tout cas que S décroisse au moins jusqu'à la valeur 0,5 avant de s'annuler. Il faut noter par ailleurs que la région où S varie notablement est beaucoup plus étroite que ce que prévoient les théories de Bragg-Williams et de Cowley [4] : nous obtenons 50° soit 1/20 de la température de transition T_c en degrés Kelvin.

La précision et l'intervalle entre nos points de mesure ne nous permettent pas de tracer la courbe $a = f(t)$ au voisinage immédiat du point de transition. Toutefois nous pouvons évaluer la variation $\Delta a/a$ dans cette région à 25.10^{-5} (compatible avec la valeur, 32.10^{-5}, donnée par Kato).

Les coefficients de dilatation trouvés sont :

pour $T < T_c$:

$$\beta_0 = (1,15 \pm 0,05).10^{-5};$$

pour $T > T_c$:

$$\beta_d = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}.$$

β_0 est en accord avec la valeur donnée par Kato, alors que β_d est sensiblement supérieur (Kato trouve $1,20 \cdot 10^{-5}$ et $1,44 \cdot 10^{-5}$ respectivement).

L'écart observé entre β_0 et β_d pourrait être dû à l'existence d'un ordre à courte distance important au-dessus de T_c. En effet le paramètre a de la maille est lié aux distances interatomiques et par là, sans doute, à l'ordre à courte distance. La décroissance de celui-ci au-dessus de T_c, entraînerait alors une variation anormale de a. L'hypothèse de cet ordre à courte distance, plus important que dans les alliages, a été introduite [(5), (6), (7)] pour expliquer le désaccord entre la température de transition expérimentale et celle donnée par les calculs d'énergie. Nous avons d'ailleurs pu mettre en évidence expérimentalement cet ordre à courte distance (8).

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) P. B. Braun, *Nature*, 170, 1952, p. 1123.
(2) E. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, n° 6, 1959, p. 631-635.
(3) E. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31, n° 1, 1958, p. 113-117.
(4) J. M. Cowley, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1648-1657.
(5) E. J. Verwey, F. de Boer et J. H. van Santen, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1091.
(6) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(7) E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 295-443.
(8) Une expérience de diffraction de rayons X a été faite sur un échantillon de Fe_5LiO_8 trempé rapidement depuis 1000°. Le cliché a été pris à l'aide d'une chambre à focalisation, un rayonnement monochromatique et sous vide. Le fond continu, loin d'être uniforme, présente un maximum très net dans la région où apparaîtraient les raies de surstructures les plus intenses. On peut donc affirmer qu'il subsiste de l'ordre à courte distance.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesures des périodes des niveaux du protactinium 234 désexcités par les transitions γ de 63 et 93 keV.* Note (*) de M. **Hussein Abou-Leila**, présentée par M. Francis Perrin.

Les périodes d'émission γ de 63 et 93 keV du ^{234}Pa ont été trouvées égales à :
$T_{1/2}$ (63 keV) égale à $5,5 \pm 1 . 10^{-10}$ s;
$T_{1/2}$ (93 keV) inférieure ou égale à 10^{-10} s.

La désintégration ^{234}Th (24 jours) → ^{234}Pa se fait par émission β^- ($E_{max} \sim 200$ keV). Le ^{234}Pa se désintègre à son tour par émission β^- ($E_{max} \sim 2300$ keV). La figure 1 indique le schéma de désintégration proposé par Foucher et coll. (1). Les périodes des niveaux du ^{234}Pa désexcités par les transitions γ de 29,88, 63,64 et 93 keV avaient été mesurées précé-

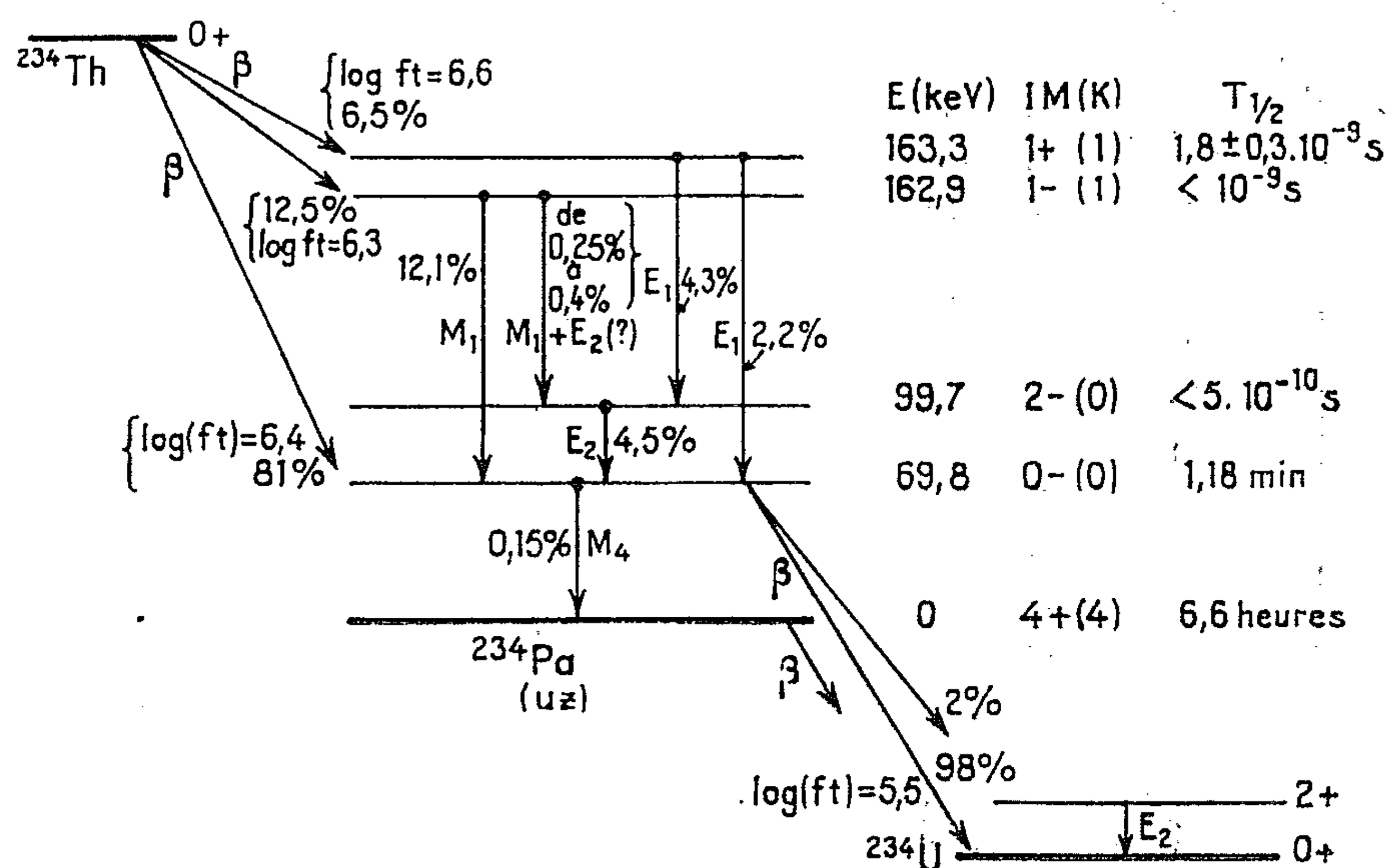


Fig. 1.

demment (2) par la méthode de déplacement du centre de gravité. Les valeurs obtenues étaient

$$T_{\frac{1}{2}} (29,88 \text{ keV}) < 5 . 10^{-10} \text{s},$$

$$T_{\frac{1}{2}} (63,64 \text{ keV}) = 1,8 \pm 0,3 \; 10^{-9} \text{ s} \quad \text{et} \quad T_{\frac{1}{2}} (93 \text{ keV}) < 10^{-9} \text{s}.$$

La mise en évidence de la complexité des rayonnements de 63 et 93 keV justifiait donc une nouvelle mesure de ces périodes (1).

Appareillage. — L'analyseur de vies moyennes (3) comprend deux photomultiplicateurs 56 AVP et un convertisseur temps-amplitude du type lent-rapide. Dans une mesure, le rayonnement γ est détecté par un cristal INa (Tl) (25 × 25 mm); dans une deuxième, il est détecté par un

cristal INa pur (25 × 12,5 mm) plongé dans l'azote liquide afin d'améliorer le pouvoir de résolution ([4]) (dans ce cas un photomultiplicateur 56 UVP est utilisé); dans une troisième mesure on utilise un scintillateur de plastique Naton 132 (25 × 25 mm). La lecture est faite sur un analyseur à multicanaux.

MESURES. — 1. *Période d'émission du* γ *de* 63 keV. — *a. Mesure par la méthode des pentes* : On a réalisé des coïncidences retardées entre β^- (E_{max} 100 keV) et γ (63 keV), [détecté par un cristal INa (Tl)]. La courbe

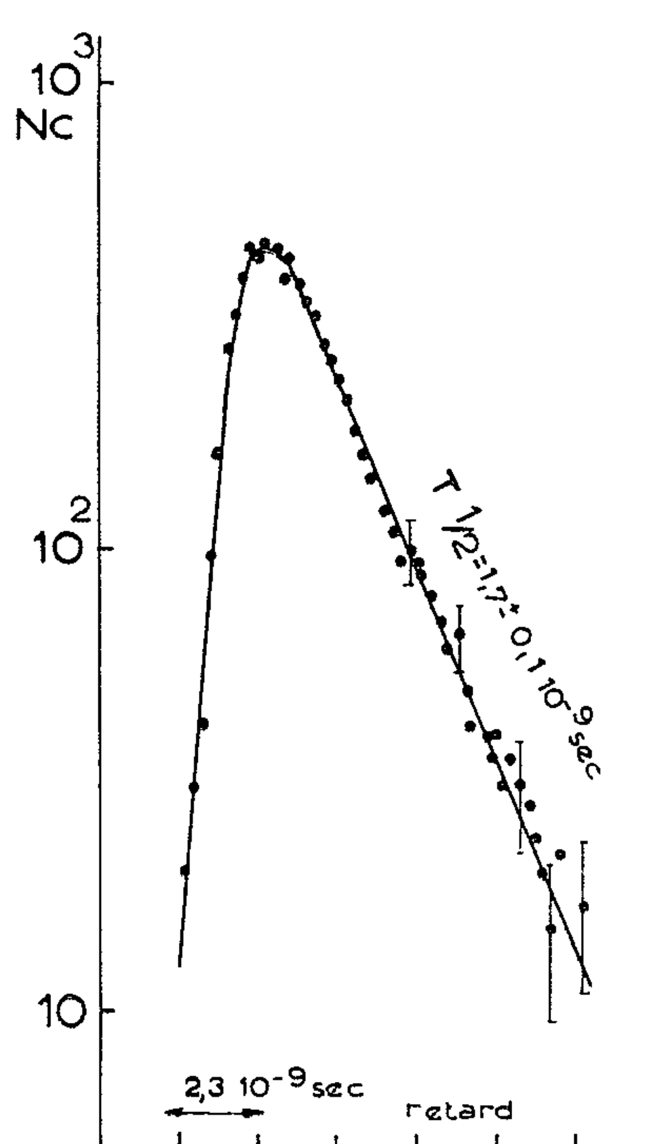


Fig. 2.

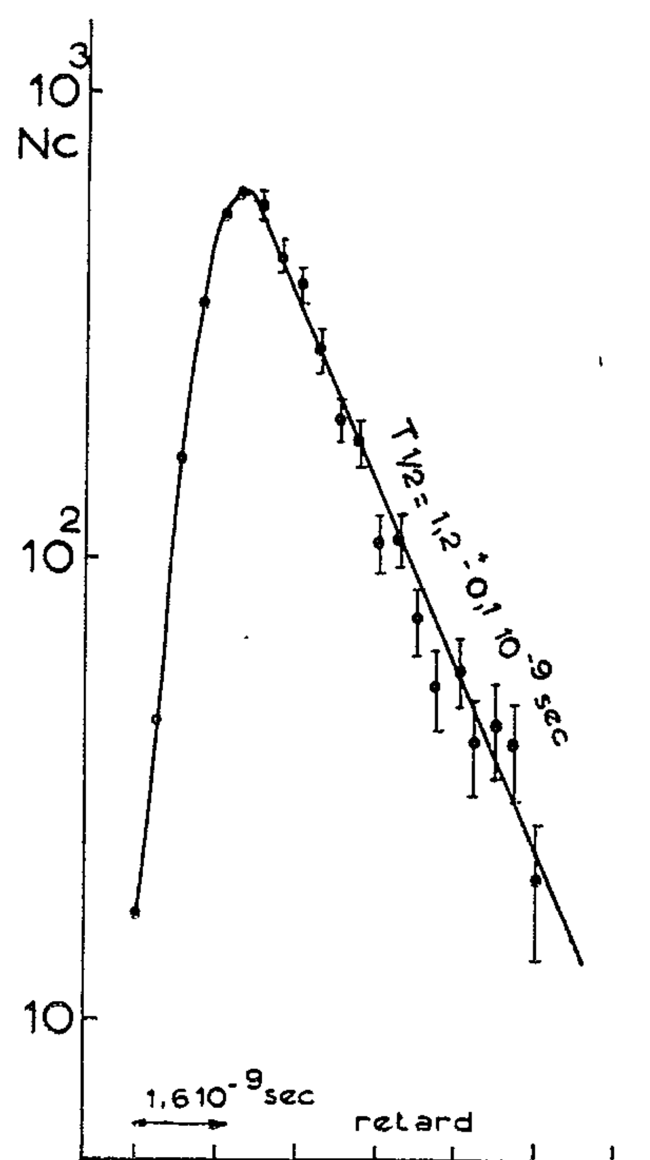


Fig. 3.

obtenue (*fig.* 2) a été comparée avec une courbe « rapide » de la transition ^{60}Co → ^{60}Ni faite dans les mêmes conditions. La valeur de la pente de la courbe β-γ (63 keV) du ^{234}Pa est égale à $1,7 \pm 0,1 . 10^{-9}$ s, c'est également la valeur trouvée pour la pente de la courbe de résolution de référence. On a observé un léger déplacement du centre de gravité (de l'ordre de $5 . 10^{-10}$ s) par rapport à la courbe du ^{60}Co. La même mesure a été réalisée en utilisant un cristal INa pur à la température de l'azote liquide. La valeur de la pente de la courbe β-γ(63 keV) dans le ^{234}Pa (*fig.* 3) est de $1,2 \pm 0,1 . 10^{-9}$ s, qui est également la valeur trouvée pour la pente de la courbe de référence. Le rendement de coïncidences dans cette mesure était relativement faible à cause de la diminution de l'angle solide entre la source et le détecteur γ qui était entouré d'azote liquide, ce qui ne nous a pas permis d'appliquer la méthode de déplacement du centre de gravité.

b. Mesure par la méthode de déplacement du centre de gravité : Cette méthode n'est rigoureuse que si l'appareillage électronique n'est soumis à aucune fluctuation, si l'activité de la source étudiée et celle de la source à laquelle on la compare sont identiques et si les spectres des sources sont semblables. On a trouvé un déplacement de centre de gravité entre plusieurs courbes β-X dans le ^{203}Hg de moins de 10^{-10} s pendant 24 h. Pour obtenir une courbe de comparaison (soit rapide, soit avec une vie moyenne T bien connue) on a mélangé une source de ^{203}Hg ($T = 4.10^{-10}$ s) avec une source

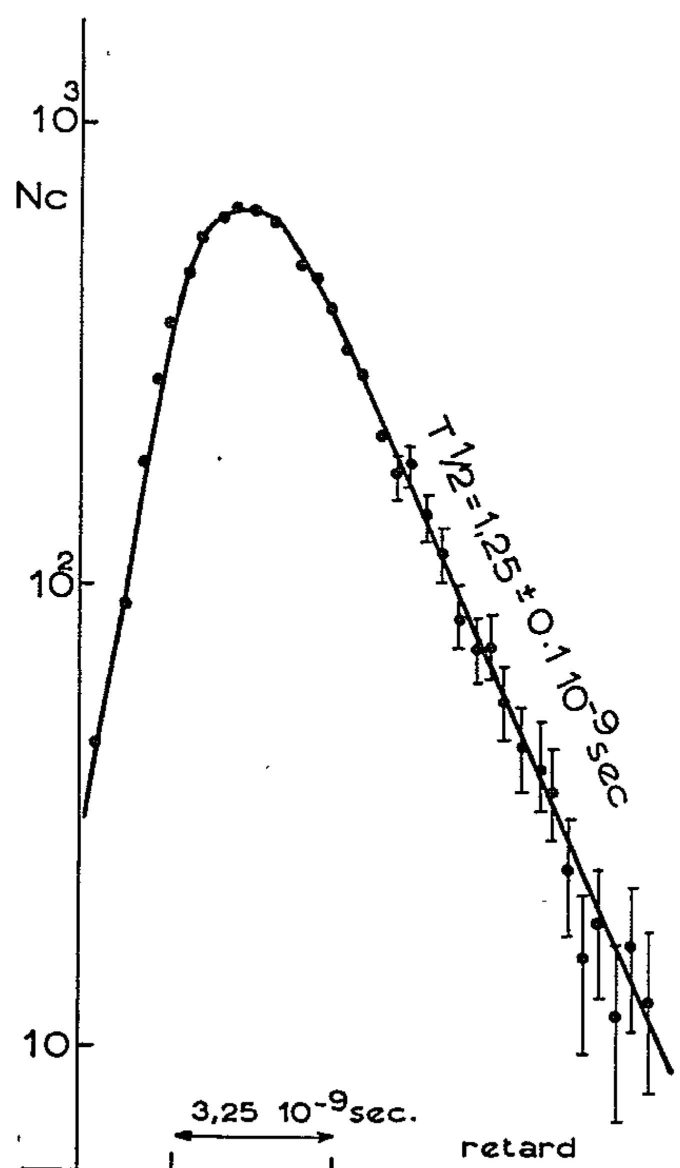


Fig. 4.

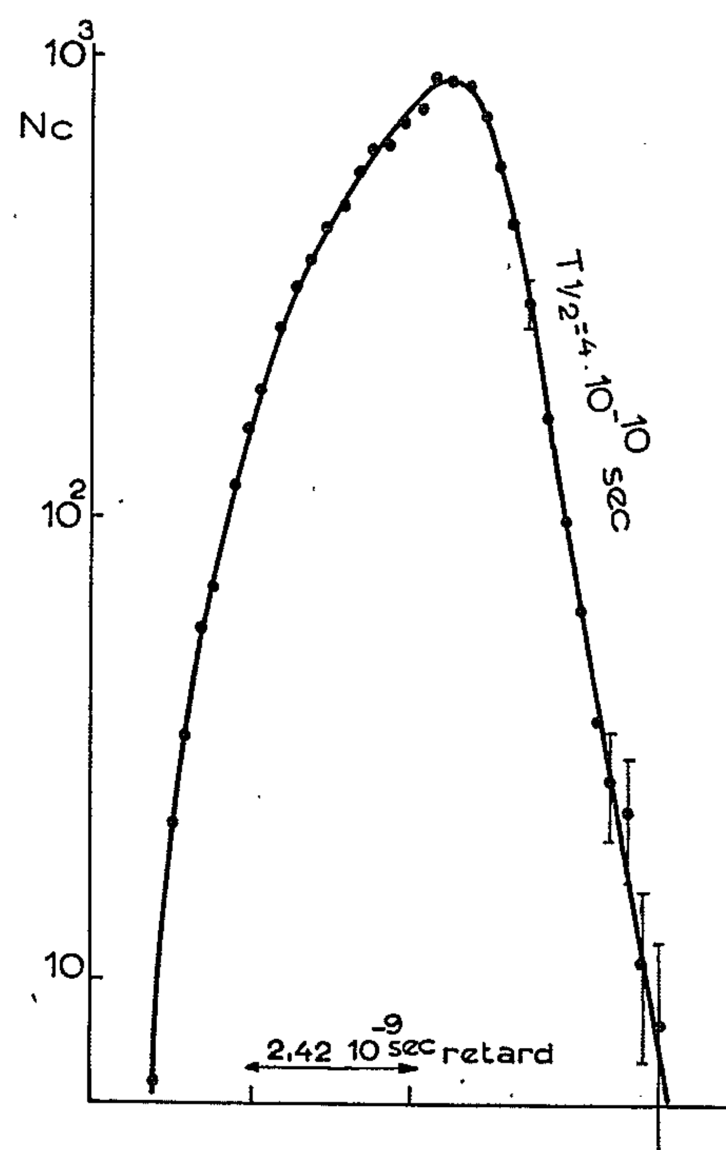


Fig. 5.

de ^{32}P pour obtenir à peu près la même intensité et le même spectre β^- de hautes énergies que celui du ^{234}Pa. Le déplacement du centre de gravité entre les courbes β-X dans le ^{203}Hg avec et sans ^{32}P était de l'ordre de $2.5.10^{-10}$ s; en faisant la comparaison entre les courbes β-γ (63 keV) de ^{234}Pa et celles de ^{203}Hg mélangé avec ^{32}P, on trouve un déplacement de l'ordre de 4.10^{-10} s. Compte tenu de la vie moyenne du ^{203}Hg, on a donc

$$T = 8.10^{-10}\,s \quad \text{ou} \quad T_{\frac{1}{2}}\beta\text{-}\gamma\,(63\,keV) = 5{,}5 \pm 1.10^{-10}\,s.$$

2. *Période d'émission γ de* 93 keV ([5]). — On a réalisé des coïncidences β^- ($E_{max} \sim 100$ keV) et γ (93 keV) [détecté par un cristal INa (Tl)]. La mesure de la pente de la courbe obtenue (*fig.* 4) donne $T_{1/2} = 1{,}25 \pm 0{,}1 . 10^{-9}$ s qui est égale à la pente due à la résolution de l'appareil. La même mesure était faite en détectant le rayonnement γ par un scintillateur de plastique. La mesure de la pente de la courbe obtenue (*fig.* 5) donne $T_{1/2} = 4.10^{-10}$ s.

Nous avons observé un déplacement du centre de gravité par rapport au mercure de -3.10^{-10} s, ce qui nous permet de donner

$$T_{\frac{1}{2}}\beta - \gamma\,(93\,\text{keV}) \leqq 10^{-10}\,\text{s}.$$

Conclusion. — Ceci confirme l'existence et la position du doublet de niveaux d'énergie 162,9 et 163,3, la période du niveau 1^+ est $5{,}5 \pm 1.10^{-10}$ s, celle du niveau $1^- \leqq 10^{-10}$ s.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) R. Foucher, J. Merinis, A. de Pinho et M. Valadares, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1916.

(2) H. Vartapetian, *Ann. Phys.*, 1958.

(3) H. Abou-Leila, R. Foucher et N. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 859.

(4) H. Abou-Leila (à paraître).

(5) Cette mesure a été entreprise par S. Bjørnholm (Communication privée).

(*Laboratoire Joliot-Curie, Orsay,*
détaché de l'Université d'Ein Shams, Le Caire, Égypte.)

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre d'électrons de basse énergie émis au cours de la transmutation du tungstène* 187 *en rhénium* 187. Note (*) de Mme CLAIRE SÉBILLE et M. FRANÇOIS WIDEMANN, présentée par M. Francis Perrin.

Étude à l'aide d'un spectrographe magnétique semi-circulaire à pré-accélération du spectre d'électrons Auger LXY et de conversion interne émis au cours de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$. On a pu établir l'existence de trois raies d'origine nucléaire nouvelles, dont la raie de conversion K du rayonnement de 72 keV.

Le schéma de niveaux du ^{187}Re a déjà été étudié en spectrométrie β et γ par plusieurs auteurs [(1) à (7)]. Cependant, les différents schémas de niveaux proposés présentent des contradictions entre eux et ne rendent pas compte de tous les faits expérimentaux. Nous avons donc entrepris une nouvelle étude de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$.

Les sources étaient constituées par des dépôts métalliques de tungstène naturel que M. David-Boyer a bien voulu préparer. Ces dépôts étaient irradiés à la pile EL_3 de Saclay par un flux de neutrons thermiques de 2.10^{13} n/cm^2/s.

Nous donnons ici les résultats concernant le domaine des énergies d'électrons comprises entre 0 et 23 keV.

Spectre d'électrons de basse énergie. — Cette partie du spectre n'a jamais été observée, à notre connaissance.

La plupart des raies appartiennent au spectre Auger L. L'interprétation de ce spectre Auger L a été faite en calculant les énergies selon la formule de Bergström et Hill (8), avec $\Delta Z = 1$; les énergies de liaison des électrons sont celles données par Sandström (9). Nous avons utilisé les intensités visuelles données par Sant'Ana Dionisio (10) et Sujkowski et Slätis (11) pour $Z = 83$. Ces derniers auteurs, quand plusieurs transitions donnaient une énergie compatible avec une raie, choisissaient une ou certaines transitions par des considérations théoriques. Nous avons supposé que ce choix était toujours valable pour $Z = 75$. Les résultats sont très cohérents.

Les énergies mesurées, les intensités estimées visuellement, et l'interprétation que nous proposons des raies sont données dans le tableau suivant, où nous avons porté également les intensités visuelles données pour les mêmes transitions par Dionisio (10) et Sujkowski et coll. (11) pour $Z = 83$.

Le spectre Coster-Krönig et le spectre Auger M ont été observés sous la forme de bandes. Dans le spectre Auger M on observe des maximums d'intensité pour les énergies suivantes : 1,10; 1,30; 1,39; 1,68 keV.

De plus, nous avons observé la raie K de 72 keV comme on le verra plus loin et deux raies qui sont certainement d'origine nucléaire aux

énergies 4,14 ± 0,05 keV et 4,4 ± 0,3 keV ; ces deux raies pourraient être interprétées comme L_I et L_{II} d'une transition de 16,65 keV ou encore comme les raies K de deux transitions respectivement de 75,41 et 75,7 keV.

Aucune raie n'a été observée entre 11,56 et 23 keV.

Spectre d'électrons émis au cours de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$ *entre* 0 *et* 23 keV.

E_{exp} (keV).	Interprétation.	E_{calc} ($\Delta Z = 1$) (keV).	I_{exp}.	I Dionisio [10] Z = 83.	I Slätis [11] Z = 83.
0-0,13	Coster-Krönig	–	–	–	–
0,22-1,84	Auger M	–	–	–	–
0,30	72,00 K	–	f	–	–
4,14	?	–	m	–	–
4,41	?	–	ttf	–	–
5,14	$L_{III}M_IM_{III}$	5,15	ttf	tf	tf
5,40	$L_{III}M_{II}M_{III}$	5,40	ttf	f	f
5,68	$L_{III}M_IM_V$	5,65	tf	tf	tf
	$L_{III}M_{III}M_{III}$	5,72		m	–
5,88	$L_{III}M_{II}M_{IV}$	5,82	ttf		f
	$L_{III}M_{II}M_V$	5,90		tf	tf
6,22	$L_{III}M_{III}M_{IV}$	6,14	m	m	m
	$L_{III}M_{III}M_V$	6,22			m
6,63	$L_{III}M_{IV}M_V$	6,55	F	tF	tF
	$L_{III}M_VM_V$	6,70			F
6,89	$L_{II}M_{II}M_{III}$	6,83	ttf	f	f
7,39	$L_{II}M_{II}M_V$	7,32	tf	–	f
	$L_IM_{II}M_{III}$	7,39		f	–
7,62	$L_{II}M_{III}M_{IV}$	7,57	f	m	m
	$L_IM_IM_V$	7,64			–
7,96	$L_{II}M_{IV}M_{IV}$	7,98	f	m	m
8,08	$L_{II}M_{IV}M_V$	8,05	F	tF	tF
8,37	$L_IM_{III}M_V$	8,20	m	m	–
8,54	$L_IM_{IV}M_{IV}$	8,55	f	–	–
	$L_{III}M_VN_{VI,VII}$	8,60			m
	$L_IM_{IV}M_V$	8,61			f
9,06	$L_{II}M_IN_{VI,VII}$	8,98	tf	–	f
	$L_{II}M_{III}N_{II}$	9,05			tf
9,34	$L_IM_IN_{IV}$	9,31	ttf	–	tf
	$L_{II}M_{III}N_{IV}$	9,32			tf
9,58	$L_{II}M_VN_I$	9,42	ttf	–	f
9,80	$L_{III}N_{II}N_V$	9,75	m	–	
	$L_{II}M_VN_{IV}$	9,79			f
10,07	$L_IM_{III}N_{VI}$	10,11	f	–	tf
10,34	$L_{II}N_VN_{VI,VII}$	10,22	ttf	–	f
11,56	$L_{II}N_{IV}N_{IV,V}$	11,40	ttf	–	f
	$L_{II}N_VN_V$	11,43			

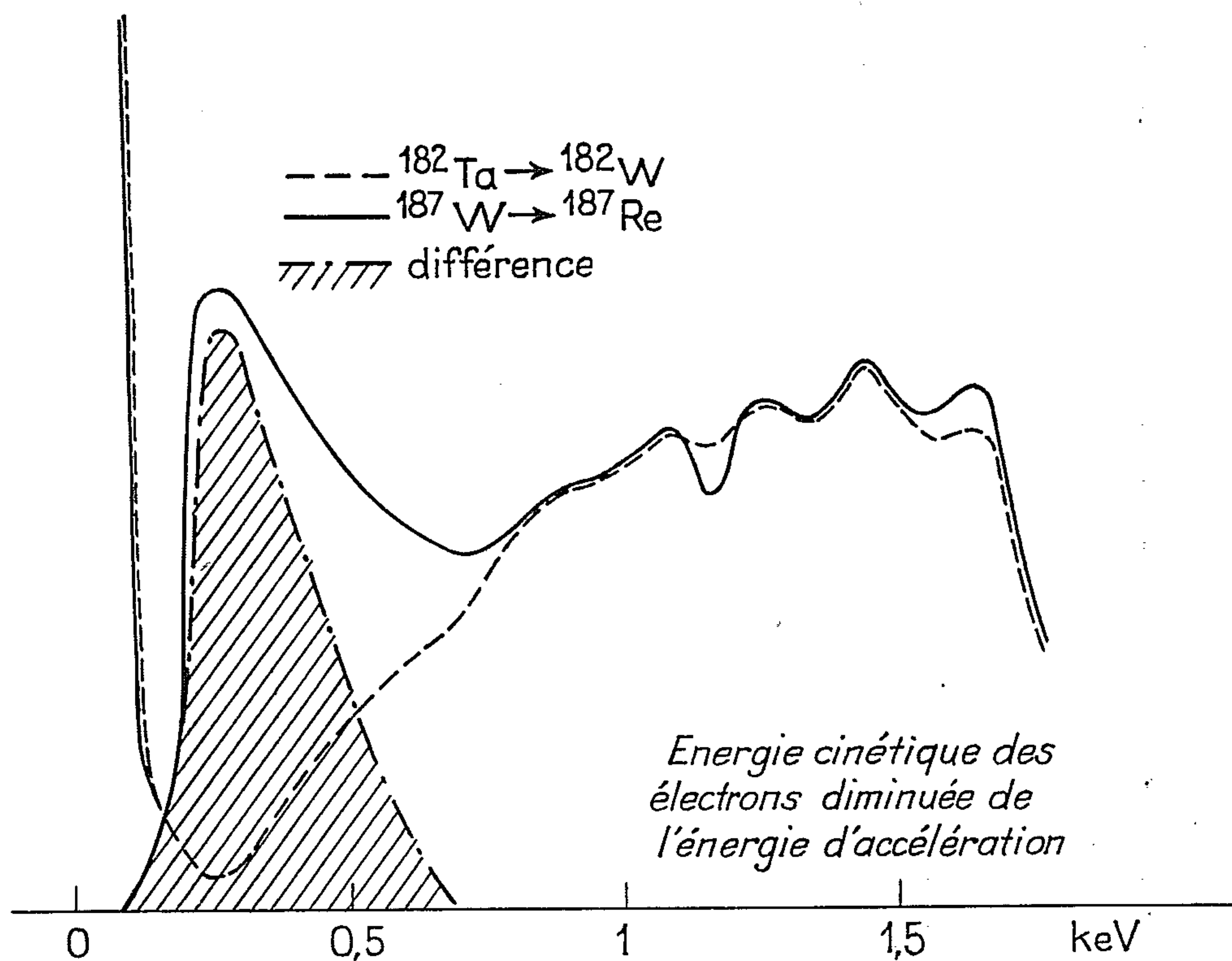
Conversion dans la couche K *du rayonnement de* 72 keV. — La raie de conversion dans la couche K du rayonnement de 72 keV n'avait jamais

été observée, cependant plusieurs auteurs avaient déjà prouvé que l'énergie de cette transition était supérieure à l'énergie de liaison dans la couche K.

Müller et coll. ([12]), Gallagher et coll. ([4]), et Marklund et coll. ([13]) ont mesuré cette énergie au cristal courbe :

Muller ([12]).	Gallagher ([4]).	Marklund ([13]).
72,000 ± 0,007	72,00 ± 0,01	71,995 ± 0,004

D'autre part, Vergnes ([3]) par une méthode d'absorption sélective des photons de 72 keV avait également conclu que l'énergie de la transition était supérieure à l'énergie de liaison K : $71{,}7 < E_\gamma < 73{,}9$ keV.



Comparaison des spectres d'électrons de très basse énergie des transmutations $^{182}Ta \rightarrow {}^{182}W$ et $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$.

En employant une pré-accélération de 10 kV, nous avons observé entre 0 et 2 keV des bandes correspondant aux spectres Coster-Krönig et Auger M. Aucune raie distincte n'est visible dans cette partie du spectre; seuls des maximums de noircissement apparaissent dans la bande Auger M comme nous l'avons écrit plus haut, mais il n'est pas possible de décomposer ce spectre. Pour déceler des raies nucléaires éventuellement superposées, il aurait été souhaitable de le comparer dans les mêmes conditions à celui d'une transmutation aboutissant à un autre isotope du rhénium. La préparation d'une telle source présentait de nombreuses difficultés; mais nous disposions au Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de

masse d'un film réalisé dans les mêmes conditions par Moreira [14] provenant de la transmutation $^{182}Ta \rightarrow {}^{182}W$. Or la différence des numéros atomiques de ces deux éléments étant d'une unité $Z(W) = Z(Re) - 1$, les décalages d'énergie entre les deux spectres Auger M sont au maximum de 1/30.

La comparaison des microdensitogrammes de ces deux films ne montre pas de différence notable dans cette région, sauf autour de 0,3 keV.

Après normalisation, le spectre déduit par différence met en évidence une raie légèrement déformée du côté des hautes énergies. Il semble bien qu'il s'agisse de la raie K de 72 keV = 71,7 + 0,3 keV (*fig.*).

Cependant, à une énergie si faible, il se produit parfois des phénomènes de déformation des trajectoires et l'on pourrait penser qu'on a affaire à un effet parasite; il faut pourtant noter que cette raie a été observée sur les quatre poses que nous avons effectuées dans cette région. Un argument de plus en faveur de son existence est que la largeur de cette raie correspond bien à celles que nous avons observées sur le reste du spectre.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. M. Cork, M. K. Brice, W. H. Nester, J. M. Leblanc et D. W. Martin, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1291.
(2) V. S. Dubey, C. E. Mandeville, A. Mukerji et V. R. Potnis, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 785.
(3) M. Vergnes, *Thèse*, Paris, 1959.
(4) C. J. Gallagher, W. F. Edwards et G. Manning, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 18.
(5) R. G. Arns et M. L. Wiedenbeck, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 634.
(6) K. Mack Bisgård, K. Olesen et P. Østergård, *Nucl. Phys.*, 33, 1962, p. 126.
(7) W. Michaelis, *Nucl. Phys.*, 48, 1963, p. 422.
(8) Bergström et Hill, *Ark. Fis.*, 8, 1954, p. 21.
(9) Sandström, in *Handbuch der Physik*, 30, 1958, p. 225.
(10) J. Dionisio, *Thèse*, Paris, 1963.
(11) Z. Sujkowski et H. Slätis, *Ark. Fis.*, 8, 1958, p. 101.
(12) Müller, Hoyt, Klein et Dumond, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 775.
(13) Marklund et Lindström, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 329.
(14) J. A. Moreira, *Thèse*, Porto, 1963.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le comptage des particules provenant du bombardement d'une cible par un faisceau variable.* Note (*) de M. **Abdelmalek Guessous**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des particules étant émises par une cible bombardée par un faisceau d'intensité quelconque, on détermine le nombre moyen de coups enregistrés par un compteur à temps mort constant.

Des événements aléatoires étant produits par une cause d'« intensité » variable et enregistrés par un système de comptage, il est essentiel de connaître les pertes et les coïncidences fortuites dues aux temps morts et au temps de résolution. Ce problème se pose, en particulier, lorsqu'on enregistre les produits du bombardement d'une cible par un faisceau pulsé qui sort d'un accélérateur de particules, et sa résolution devrait permettre d'aborder de façon sérieuse l'analyse du « taux d'occupation ».

Nous déterminerons dans cette Note l'espérance mathématique $m(t)$ du nombre de coups comptés, pour une intensité $i(t)$ quelconque du faisceau incident, par un compteur unique qui reste, après chaque comptage, bloqué pendant un temps mort θ *constant*. Nous reporterons à une publication ultérieure le problème des coïncidences fortuites.

Désignons par q la probabilité qu'un projectile du faisceau arrivant sur la cible produise une particule à compter et par $P(k;\, t_0,\, t)$ la probabilité pour que le bombardement de la cible produise k particules entre t_0 et t. Il est amplement justifié de prendre pour $P(k;\, t_0,\, t)$ la loi de Poisson

$$P(k;\, t_0,\, t) = \frac{q^k [I(t) - I(t_0)]^k}{k!} e^{-q[I(t) - I(t_0)]}, \tag{1}$$

avec

$$I(t) - I(t_0) = \int_{t_0}^{t} i(u)\, du.$$

Soit t_k l'instant tel que le $k^{\text{ième}}$ comptage se produise entre t_k et $t_k + dt$, dt étant infiniment petit devant θ. Si nous désignons par $f_k(u)$ la densité de probabilité de t_k, par $F_k(t)$ sa fonction de répartition et par $p_k(t)$ la probabilité pour qu'entre o et t il y ait eu exactement k comptages, on a

$$p_k(t) = F_k(t) - F_{k+1}(t) \qquad (k \geqq 1 \tag{2}$$

et donc

$$m(t) = \sum_{k=1}^{k=\alpha+1} F_k(t) \qquad \left(\alpha = \text{partie entière de } \frac{t}{\theta}\right). \tag{3}$$

Introduisons la variable aléatoire $\theta_k = t_{k+1} - t_k$. On démontre alors, d'après le théorème d'addition des variables aléatoires, que pour $k \geqq 1$ et $t > \theta$, on a

$$F_{k+1}(t) = q\, e^{-qI(t)} \int_0^{t-\theta} F_k(u)\, e^{qI(u+\theta)}\, i(u+\theta)\, du. \tag{4}$$

Par ailleurs, il est aisé de voir que :

— si le compteur est débloqué à l'instant $t_0 = 0$,

$$F_1(t) = 1 - e^{-q[I(t)-I(0)]}, \quad \forall t \tag{5}$$

— et si le compteur est bloqué entre $t_0 = 0$ et $t = \varepsilon$ $(\varepsilon \leqq \theta)$,

$$F_1(t) = F'_1(t, \varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t \leqq \varepsilon, \\ 1 - e^{-q[I(t)-I(\varepsilon)]} & \text{pour } t > \varepsilon. \end{cases} \tag{6}$$

En général, t est très grand devant θ, ce qui nous permettra, dans ce qui suit, de supposer que le compteur est débloqué à l'instant $t_0 = 0$ et donc d'utiliser la formule (5). A l'aide de (3), (4) et (5) on trouve alors l'équation intégrale du type de Volterra

$$m(t) = 1 - e^{-q[I(t)-I(0)]} + q\int_0^{t-\theta} m(u)\, e^{-q[I(t)-I(u+\theta)]}\, i(u+\theta)\, du \tag{7}$$

pour $t > \theta$, avec

$$m(t) = 1 - e^{-q[I(t)-I(0)]} \quad \text{pour } t \leqq \theta. \tag{8}$$

Si l'on remplace $i(t)$ par une intensité constante $i_0 = a/q$, on retrouve l'équation donnée par M. W. Feller [1]. On peut alors la résoudre directement en calculant les différents noyaux itérés et retrouver la solution de M. W. Feller.

Pour déterminer $m(t)$ dans le cas d'une intensité $i(t)$ quelconque, il est plus commode de ramener (7), par une simple dérivation, à l'équation différentielle à temps retardé

$$m'(t) + q\, i(t)\, m(t) = q\, i(t) + q\, i(t)\, m(t-\theta) \quad \text{pour } t > \theta. \tag{9}$$

Pour résoudre (9), nous allons tout d'abord supposer $\theta < t \leqq 2\theta$, ce qui fait que $t-\theta$ sera compris entre 0 et θ et nous pourrons utiliser (8) pour remplacer $m(t-\theta)$ dans (9); nous aurons donc, dans l'intervalle $\theta < t \leqq 2\theta$, ramené (9) à une équation différentielle ordinaire. Une fois que nous l'aurons résolue, nous nous servirons de l'expression de $m(t)$ ainsi obtenue pour $\theta < t \leqq 2\theta$ pour remplacer, dans (9), $m(t-\theta)$ lorsque $2\theta < t \leqq 3\theta$ et ainsi de suite. Ceci nous donnera la forme générale de la solution de (9) pour $\alpha\theta < t \leqq (\alpha+1)\theta$. Nous pourrons donc l'admettre pour $(\alpha-1)\theta < t \leqq \alpha\theta$, nous en servir pour remplacer $m(t-\theta)$ dans (9) lorsque $\alpha\theta < t \leqq (\alpha+1)\theta$ et vérifier qu'on retrouve la forme de $m(t)$ admise ci-dessus. C'est ainsi qu'on trouve, par ce raisonnement de récurrence

$$\begin{aligned} m(t) = 1 + \alpha - e^{-qI(t)} \times \Bigg\{ & \sum_{k=0}^{k=\alpha} e^{qI(k\theta)} + \sum_{k=0}^{k=\alpha-1} e^{qI(k\theta)} \int_{(k+1)\theta}^{t} r(u)\, du + \ldots \\ & + \sum_{k=0}^{k=\alpha-i} e^{qI(k\theta)} \underbrace{\int_{(k+i)\theta}^{t} r(u)\, du \int_{(k+i-1)\theta}^{u-\theta} r(v)\, dv \ldots \int_{(k+1)\theta}^{w-\theta} r(\xi)\, d\xi}_{i \text{ fois}} + \ldots \\ & + e^{qI(0)} \underbrace{\int_{\alpha\theta}^{t} r(u)\, du \int_{(\alpha-1)\theta}^{u-\theta} r(v)\, dv \ldots \int_{\theta}^{w-\theta} r(\xi)\, d\xi}_{\alpha \text{ fois}} \Bigg\}, \end{aligned} \tag{10}$$

pour $\alpha\theta < t \leqq (\alpha+1)\theta$, avec $r(u) = q\, e^{-q[I(u-\theta)-I(u)]}\, i(u)$.

Dans le cas où l'intensité $i(t)$ est constante et égale à a/q, une solution particulière de (9) sera

$$m_0(t) = \frac{at}{1+a\theta}. \tag{11}$$

C'est l'expression intuitive utilisée généralement [(2), (3), (4)] pour $m(t)$. Mais un simple examen des formules des noyaux itérés de l'équation de Volterra permet de voir que, si dans (7) on minore $F_1(t)$, on obtient une minorante de $m(t)$ et si l'on majore $F_1(t)$ on obtient une majorante de $m(t)$. On trouve ainsi d'une façon très simple pour $t > \theta$ et $i(t) = a/q$ les inégalités

$$0 \leqq m(t) - \frac{at}{1+a\theta} \leqq \frac{a^2\theta^2}{2(1+a\theta)} \quad \text{pour } a\theta \leqq 1, \tag{12}$$

$$0 \leqq m(t) - \frac{at}{1+a\theta} \leqq \frac{a^2\theta^2}{(1+a\theta)^2} \quad \text{pour } a\theta \geqq 1 \tag{13}$$

qui permettent d'estimer l'erreur commise en utilisant (11) dans le cas d'un faisceau constant. En revanche, si l'intensité $i(t)$ est variable, la formule (11) doit être abandonnée et remplacée par la formule (10) que nous indiquons.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) W. FELLER, *On Probability Problems in the Theory of Counters*, Courant Anniversary Volume, 1948.

(2) A. T. BHARUCHA-REID, *Elements of the Theory of Markov Process and their Applications*, Mac Graw Hill, New York, 1960.

(3) W. C. ELMORE, *Statistics of Counting* (*Nucleonics*, janvier 1950, p. 26).

(4) L. J. RAINWATER et C. S. WU, *Application of probability Theory to Nuclear particle detection* (*Nucleonics*, octobre 1947, p. 60).

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique Nucléaire, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'une tuyère de Laval pour la production d'atomes d'hydrogène par décharge électrique.* Note (*) de MM. **Louis-Claude Brunel** et **Maurice Peyron**, transmise par M. Marcel Prettre.

On mesure par une méthode calorimétrique le nombre d'atomes d'hydrogène obtenus par dissociation d'un flux de gaz dans une décharge électrique haute fréquence sans électrodes maintenue soit dans un tube cylindrique, soit au col d'une tuyère de Laval. La tuyère de Laval fournit à toutes les pressions étudiées un nombre d'atomes plus grand que le tube cylindrique. Cet effet est particulièrement important dans la région des basses pressions (0,1 mm de mercure).

La décharge électrique dans l'hydrogène crée au point où elle est entretenue une certaine concentration d'atomes qui dépend, entre autre, de la pression. Si un flux d'hydrogène passe dans la décharge électrique, on constate que le gaz obtenu à la sortie de la décharge est partiellement dissocié en atomes. La concentration en atomes obtenue peut être mesurée et sa valeur étudiée en fonction de la pression. Les résultats (*fig.* 2, courbe *a*) montrent que la concentration mesurée est maximale pour une pression de l'ordre de 0,6 mm de mercure et décroît à la fois du côté des pressions plus faibles et plus fortes, la décroissance étant plus rapide du côté des faibles pressions que du côté des fortes pressions. L'ensemble de ces faits expérimentaux peut s'interpréter en invoquant deux phénomènes compétitifs. Tout d'abord, la diminution de la pression augmente le nombre d'atomes produits car le nombre de recombinaisons à la sortie de la décharge diminue; cette variation est lente puisque les recombinaisons sont le fait de chocs triples, donc de toute façon peu probables. D'autre part, en diminuant la pression, on diminue la fréquence des collisions à l'intérieur de la zone de la décharge, ce qui a pour effet de diminuer la concentration en atomes produits dans cette région.

On peut donc penser qu'il est possible d'augmenter la concentration en atomes à une pression donnée (et principalement à basse pression) en maintenant une pression élevée dans la zone de la décharge et en entraînant le mélange gazeux sous une pression faible. Ce fort gradient de pression peut être réalisé au moyen d'une tuyère de Laval dont le col serait placé à la limite de la zone de la décharge.

Il n'est pas possible de calculer le profil d'une tuyère adaptée aux vitesses de pompage relativement faibles utilisées au laboratoire, en raison de l'importance des effets dus à la couche limite. La forme de tuyère adoptée ici, résulte d'une extrapolation empirique des caractéristiques des tuyères de taille plus grande. Elle est réalisée en quartz soufflé. Le diamètre du col est de 2 mm, celui des extrémités du convergent et du divergent est de 9 mm. Les angles du convergent et du divergent sont respectivement 60 et 20° environ. A la sortie du divergent les gaz

débouchent dans un tube en verre « pyrex » de 40 mm de diamètre (*fig.* 1). Ils sont entraînés par une pompe mécanique dont le débit nominal est 15 m³/h.

La décharge, produite en amont de la tuyère par une cavité résonnante ([1]) alimentée par un générateur haute fréquence (2 450 MHz, 200 W maximum), est limitée d'un côté par le col de la tuyère. La position de la cavité par rapport au col a une profonde influence sur le nombre d'atomes produits.

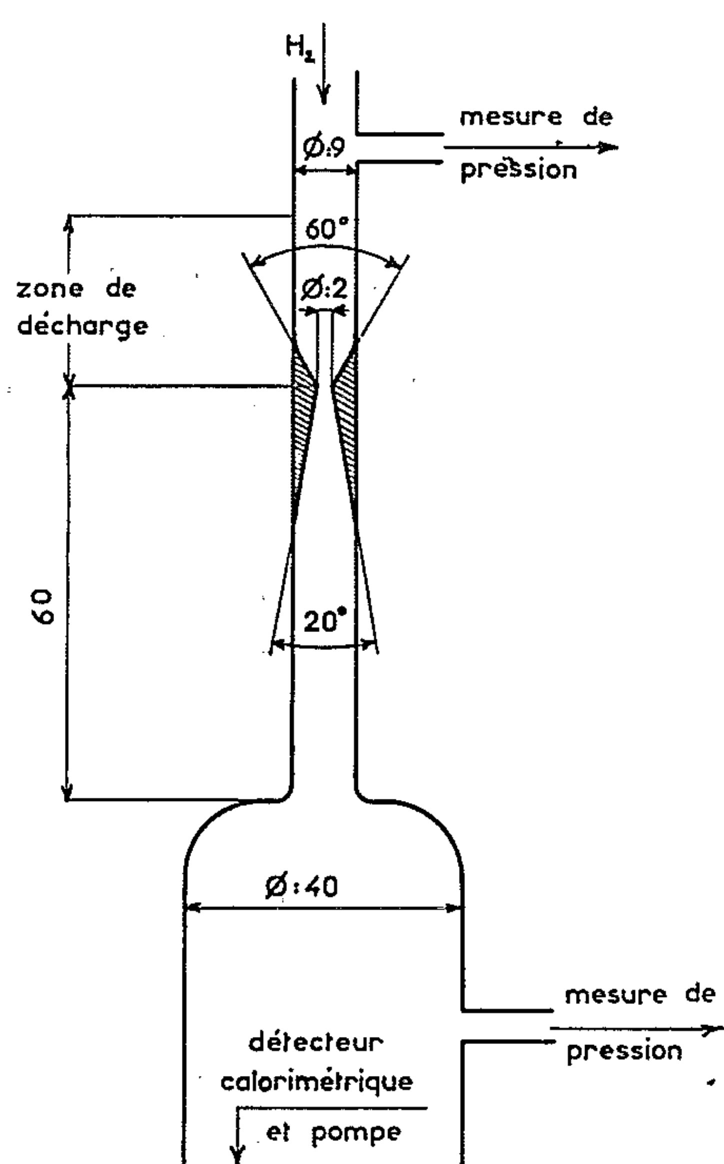


Fig. 1.

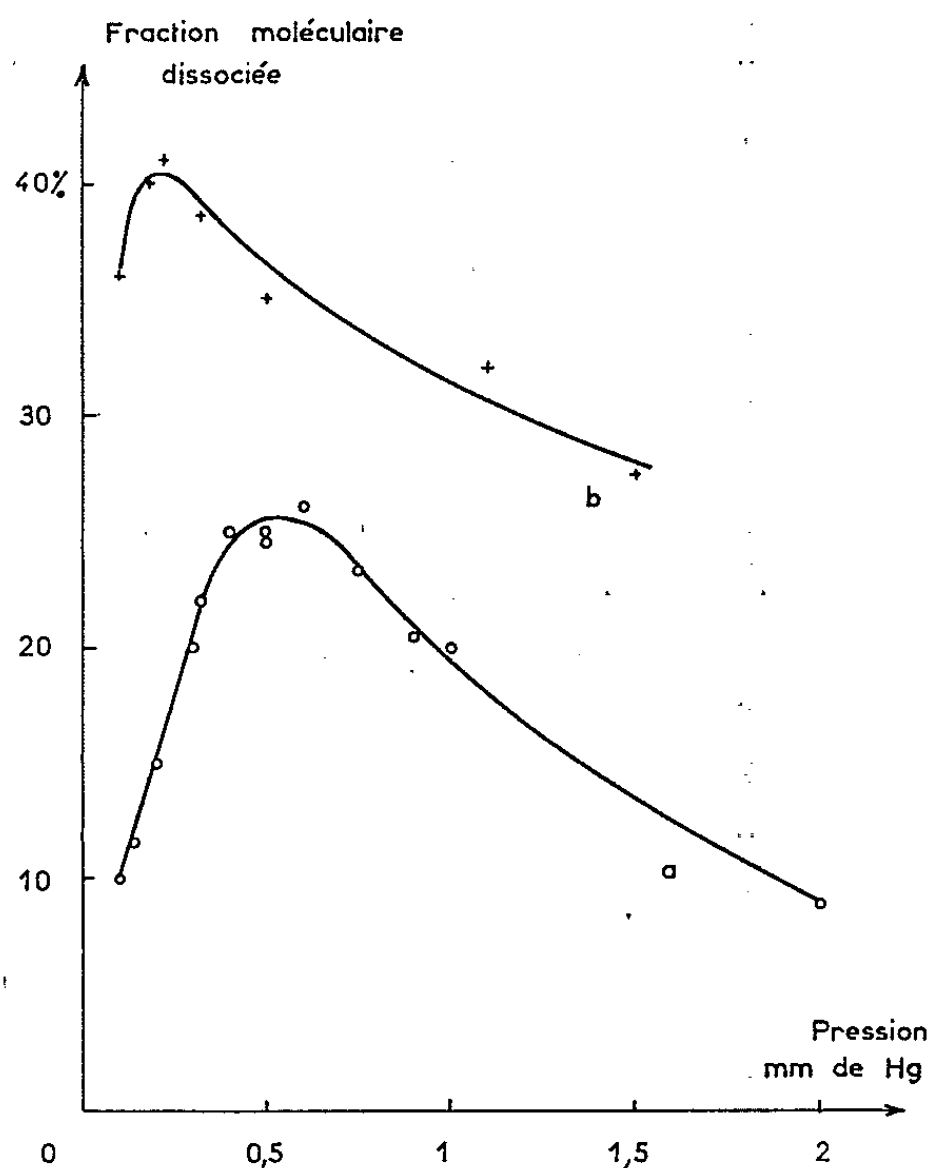


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de la tuyère de Laval; les cotes sont en millimètres.

Fig. 2. — Fraction moléculaire dissociée; débit d'hydrogène : $1{,}5.10^{-5}$ mole.s^{-1}; puissance haute fréquence fournie à la décharge : 180 W; *a.* à la sortie d'un tube cylindrique; *b.* à la sortie de la tuyère de Laval.

Ce nombre est mesuré dans le gaz extrait de la décharge, au moyen d'une sonde calorimétrique constituée par trois filaments de tungstène reliés en série (résistance totale 21 Ω à température ambiante) et placés diamétralement dans le tube de 40 mm (*fig.* 1). Ces filaments sont séparés par des distances de 1 cm et forment entre eux des angles de 120°.

Le tungstène catalyse efficacement la recombinaison des atomes d'hydrogène à une température voisine de 1300°K. L'énergie libérée sur les filaments provient uniquement de la recombinaison des atomes car ce sont les seules espèces énergétiques présentes dans l'hydrogène ayant subi une décharge électrique. Cette énergie peut être évaluée à partir de la résistance des filaments et de la chute de tension nécessaire pour les

maintenir à la même température en présence ou en l'absence d'atomes. Les filaments constituent l'une des branches d'un pont de Wheatstone équilibré dans un flux d'hydrogène moléculaire non dissocié. Les résistances des trois autres branches sont fixes. L'équilibre du pont lorsque l'hydrogène est dissocié, est obtenu par variation de sa tension d'alimentation. Connaissant l'énergie totale et l'énergie de dissociation de chaque molécule, on peut calculer le nombre d'atomes détectés. L'erreur relative sur ce nombre dépend de la grandeur de la tension mesurée et varie de 2,5 à 5 %. Pour déterminer le nombre d'atomes réels, il faut d'autre part connaître le rendement du détecteur et le coefficient d'accommodation.

Le rendement ρ du détecteur, défini comme la fraction détectée des atomes réellement présents, peut se calculer à partir d'un coefficient C appelé efficacité d'un filament (Si N atomes sont présents, un filament en capte CN). On trouve facilement pour trois filaments $\rho = 1 - (1-C)^3$. Le coefficient C se mesure en comparant les nombres d'atomes captés séparément par un, deux et trois filaments et permet de calculer ρ. Nous avons trouvé $\rho = 92\ \%$ pour le type de sonde utilisé. Certaines mesures du coefficient d'accommodation ([2]) fixent sa valeur à 0,85 pour un filament de tungstène porté à 773°K; le coefficient d'accommodation augmente avec la température dans le domaine où il a été mesuré (entre 443 et 773°K).

Les courbes de la figure 2 montrent la relation entre la pression et la fraction moléculaire dissociée (sans tenir compte du coefficient d'accommodation et du rendement du détecteur) mesurée à la sortie d'un tube cylindrique et à la sortie de la tuyère de Laval décrite précédemment. Toutes les autres conditions expérimentales, en particulier le débit et la nature du gaz, la puissance électrique fournie à la décharge, les positions relatives de la cavité résonnante et des filaments, la température des filaments, sont identiques pour les deux systèmes. La pression indiquée est mesurée au voisinage de la sonde calorimétrique par une jauge de Pirani étalonnée pour l'hydrogène.

Le tableau ci-après permet de se rendre compte du régime de la tuyère. Dans ce tableau, p_0 et p sont respectivement les pressions mesurées à l'amont et à l'aval de la tuyère. Les équations de l'écoulement en tuyère montrent que celle-ci doit s'amorcer en régime supersonique à partir du

p_0 (mm de mercure).	p (mm de mercure).	$\frac{p}{p_0}$.	Nombre d'atomes (mole.10^5).	Fraction moléculaire dissociée (%).
0,70	0,12	0,171	1,08	36,0
0,74	0,18	0,243	1,17	39,0
0,76	0,22	0,289	1,23	41,0
0,80	0,32	0,400	1,15	38,3
0,85	0,50	0,588	1,04	34,7
1,00	0,80	0,800	0,81	27,0
1,03	1,10	1,067	0,97	32,3
1,06	1,50	1,415	0,83	27,7

moment où le rapport p/p_0 tombe au-dessous de 0,526. C'est précisément dans ce domaine que les fractions dissociées les plus grandes sont observées.

Le gain obtenu sur le nombre d'atomes par l'utilisation de la tuyère est manifeste à toutes les pressions utilisées. Il est en particulier extrêmement élevé dans la région des faibles pressions (0,1 mm de mercure) où la fraction moléculaire dissociée obtenue avec la tuyère est plus de trois fois plus grande que celle obtenue à la sortie d'un tube cylindrique. Ce résultat est particulièrement intéressant dans le cas où les atomes d'hydrogène sont produits pour être engagés dans des réactions chimiques. L'examen de l'état énergétique des produits formés à la suite de la réaction apporte des informations précieuses sur le mécanisme élémentaire de la réaction. Pour obtenir l'état énergétique des produits tel que la réaction l'a déterminé, il faut minimiser les effets perturbateurs des collisions, donc opérer à la pression la plus faible possible tout en maintenant la concentration en atomes à la valeur la plus élevée possible.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) M. PEYRON, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 99; A. L. SCHMELTEKOPF et H. P. BROIDA, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1261.

(2) B. J. WOOD, J. S. MILS et H. WISE, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1462.

(Laboratoire de Chimie physique,
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
Villeurbanne, Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Restauration de la résistivité électrique d'un aluminium très pur irradié dans les neutrons à 77°K.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'irradiation de l'aluminium à 77°K dans un flux de neutrons rapides crée des défauts réticulaires qui perturbent les propriétés physiques du métal et en particulier augmentent sa résistivité électrique. Mac Reynolds et coll. [1] ont étudié par variation des propriétés mécaniques et de la conductibilité électrique, l'élimination de ces défauts mais seulement à des températures supérieures à 190°K. Par ailleurs, Blewitt [2] a observé entre 4,2 et 150°K une restauration en plusieurs stades de la résistivité électrique de l'aluminium irradié à 4,2°K. Il était donc intéressant de déterminer si une partie des défauts, introduits dans le métal par irradiation à 77°K, n'étaient pas susceptibles d'être éliminés à des températures inférieures à 190°K.

Les essais ont été réalisés avec un métal purifié par « zone fondue » dont la teneur globale en impuretés est voisine de 3.10^{-6}. Les échantillons se présentent sous forme de fils polycristallins de diamètre 1 mm et de longueur 40 cm, recuits pendant plusieurs heures à 600°C avant irradiation. Afin d'éviter un écrouissage éventuel des échantillons au cours des manipulations avant ou après irradiation, les fils sont enroulés sur une plaquette d'aluminium enrobée d'une pellicule d'alumine isolante formée par oxydation anodique. Plusieurs échantillons ont été irradiés avec des doses différentes dans des « boucles » à azote liquide installées dans les piles *Triton* du C. E. N. de Fontenay-aux-Roses et *Mélusine* du C. E. N. de Grenoble [3]. La durée et la dose d'irradiation ainsi que l'accroissement de résistivité de chacun des fils étudiés sont rassemblés dans le tableau I. Les doses d'irradiation indiquées n'ont pas été mesurées directement dans nos essais et ne constituent qu'un ordre de grandeur. Il n'est donc pas possible d'en déduire une relation valable entre la dose reçue et l'accroissement total de résistivité.

Tableau I.

Pile.	Durée d'irradiation (h).	Dose d'irradiation approximative (n. rapides/cm²).	Résistivité à 20,4°K : après irradiation ρ_0 (10^{-9} Ω.cm).	Résistivité à 20,4°K : après recuit à 600°C (10^{-9} Ω.cm).	Accroissement total de résistivité $\Delta\rho_0$ (10^{-9} Ω.cm).
Triton	26	1.10^{17}	4,66	1,07	3,59
			4,55	1,07	3,48
	50	2.10^{17}	6,11	1,10	5,01
			6,19	1,07	5,12
Mélusine	48	1.10^{18}	74,59	1,08	73,51
			72,99	1,08	71,91

Les fils irradiés ont été recuits successivement à des températures croissantes depuis 80 jusqu'à 300°K pendant des temps égaux à 60 mn. Les courbes de la figure 1 représentent la variation de l'excès de résistivité électrique mesurée à 20,4°K en fonction de la température de recuit. Ces courbes mettent en évidence deux stades principaux pour l'élimination des défauts créés par irradiation, le premier étant d'importance relative plus faible que le deuxième. La presque totalité de l'excès de résistivité est éliminée à la température ambiante; seul subsiste un résidu,

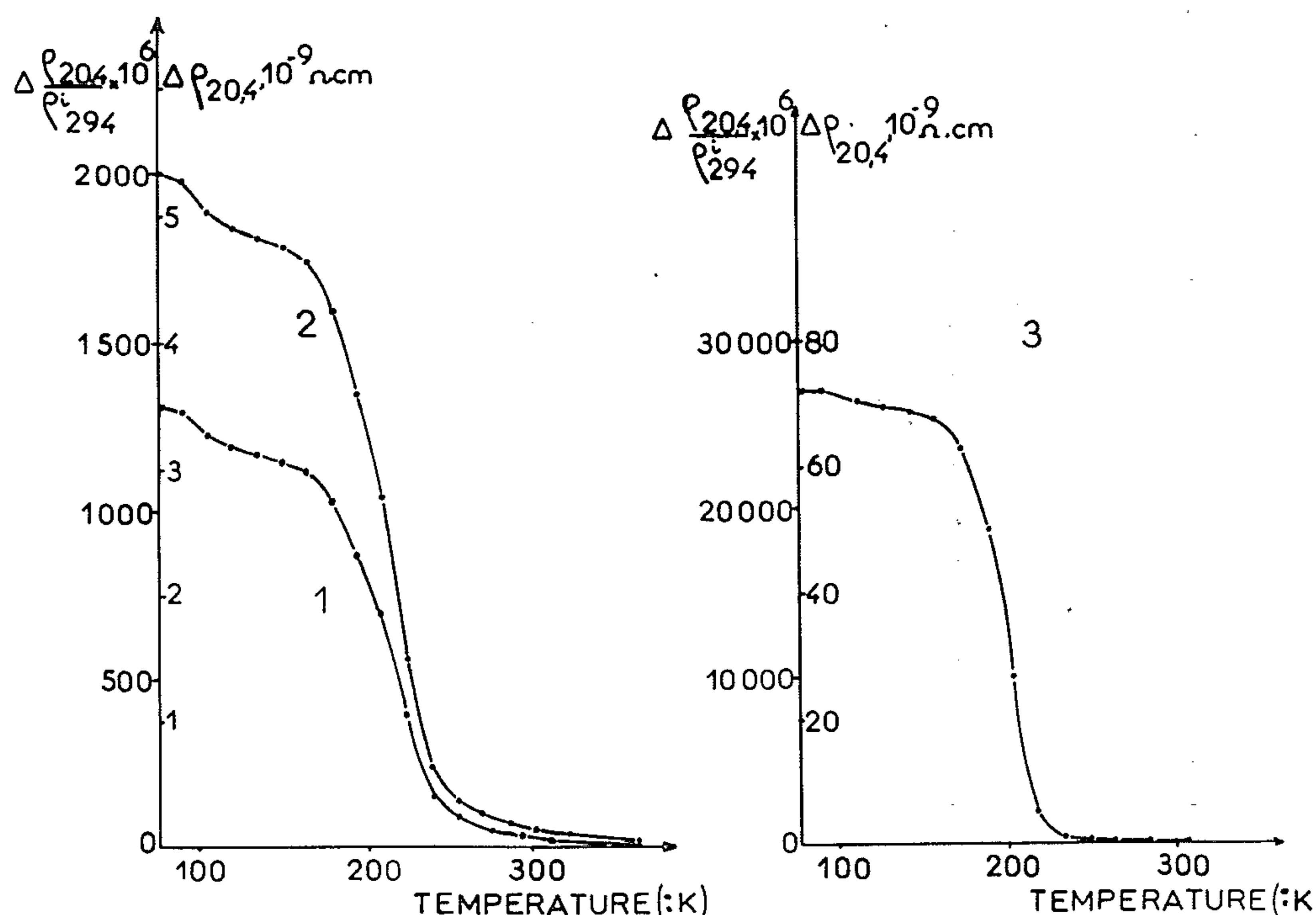


Fig. 1. — Courbes de recuits isochrones successifs de 60 mn obtenues sur des échantillons irradiés à 77°K avec des doses différentes : 1, 26 h à la pile *Triton;* 2, 50 h à la pile *Triton;* 3, 48 h à la pile *Melusine.*

de l'ordre du pour-cent de l'excès initial de résistivité, qui disparaît progressivement par recuit à des températures supérieures.

Les courbes dérivées (*fig.* 2) obtenues à partir des précédentes, en portant en fonction de la température la diminution de résistivité électrique relative à une élévation de température de 1°, permettent de préciser l'allure des deux stades de restauration. Le premier stade est représenté par le pic de 100°K dont l'importance relative diminue lorsque la dose d'irradiation augmente. Le pourcentage de résistivité électrique éliminé au cours de ce premier stade varie de 10,5 à 9,5 et 3,7 % pour des doses croissantes d'irradiation. Une étude préliminaire des courbes de recuit isotherme dans ce domaine de température ne semble pas conduire à une cinétique simple.

Contrairement au précédent, la position du deuxième stade d'élimination des défauts dépend de la dose d'irradiation et se déplace vers les basses températures quand la dose augmente : le deuxième maximum de la courbe dérivée est reporté de 223 à 200°K lorsque la dose s'élève de 10^{17} à 10^{18} n/cm². Il faut remarquer que ce second pic n'a pas une forme simple, mais présente un dédoublement d'autant plus accentué que la dose d'irradiation est plus faible.

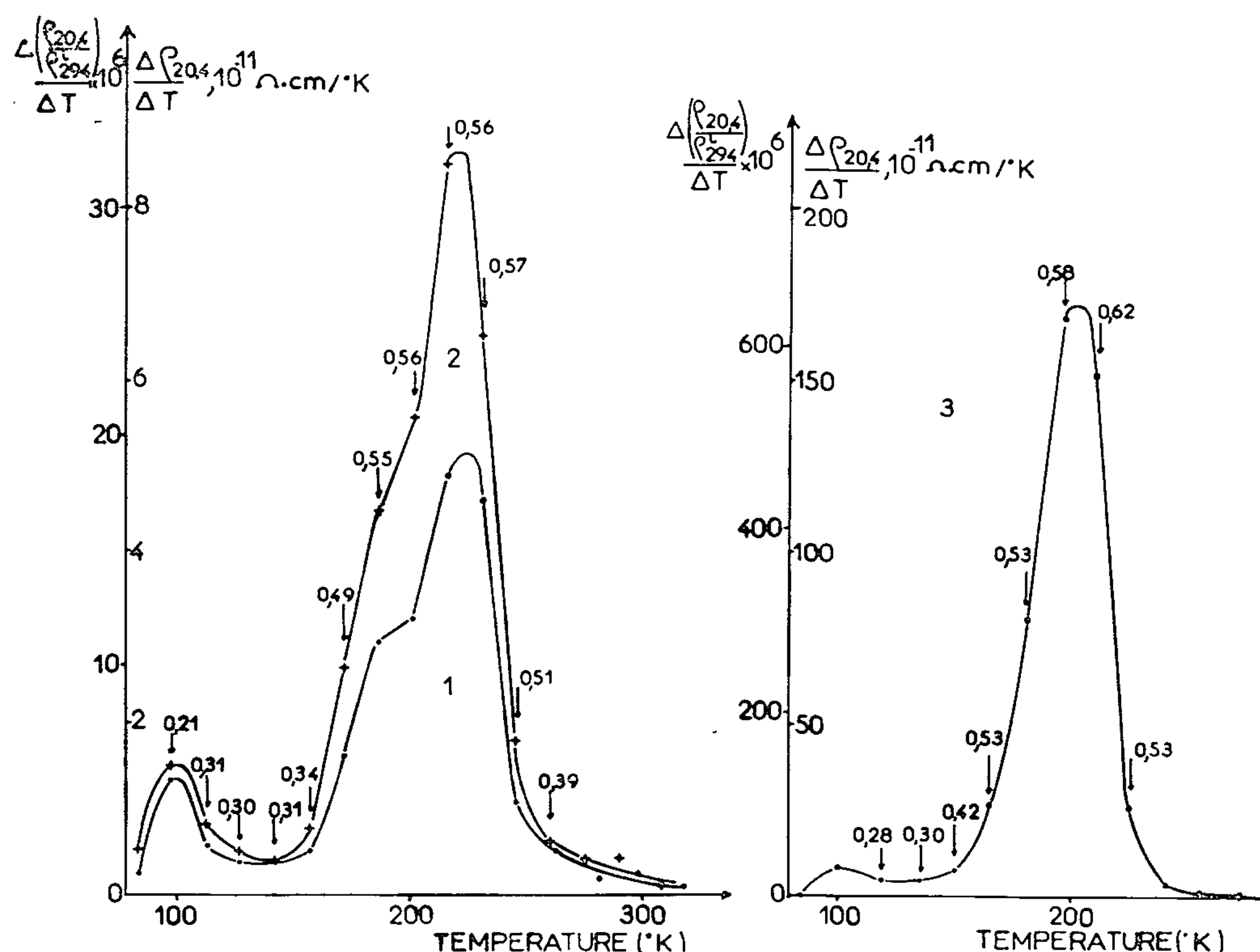


Fig. 2. — Courbes dérivées approchées des courbes de la figure 1. En ordonnée : valeur du rapport $\Delta\rho/\Delta T$ pour chacun des intervalles de la courbe isochrone; en abscisse : température moyenne de l'intervalle considéré. Les valeurs de l'énergie d'activation reportées sur les courbes 2 et 3 sont exprimées en électrons-volts.

La succession des courbes isothermes, tracées à chaque température de recuit entre 80 et 250°K, a permis d'évaluer l'énergie d'activation correspondant à l'élimination des défauts dans les échantillons irradiés avec les doses les plus élevées. Au point d'intersection de deux courbes, le rapport des pentes déterminées sur chaque portion d'isotherme par extrapolation est égal au rapport des vitesses d'élimination des défauts à deux températures différentes pour un même état. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi trouvées sont reportées sur les courbes de la figure 2 et donnent une valeur moyenne de 0,56 ± 0,06 eV pour le deuxième maximum. Dans le cas de l'irradiation à 1.10^{17} n/cm², les variations trop faibles de résistivité au cours des recuits isothermes, n'ont

pas permis de déterminer avec suffisamment de précision les valeurs de l'énergie d'activation par la méthode précédente. On ne peut donc donner une valeur distincte de l'énergie d'activation pour chacun des sous-stades mis en évidence.

Nos résultats sont dans l'ensemble, en assez bon accord avec ceux de Mac Reynolds [1] et avec les travaux plus récents de Ceresara [4] effectués principalement sur un aluminium moins pur. Compte tenu des différences dans les conditions expérimentales, les deux stades de restauration se produisent sensiblement dans les mêmes domaines de températures. Cependant, pour les doses d'irradiation les plus faibles, de l'ordre de 10^{17} n/cm^2, nous avons observé l'apparition d'une sous-structure dans le deuxième stade de restauration. L'énergie d'activation moyenne pour ce stade (0,56 eV) est très voisine des résultats précédents [[1], [4]] et il faut remarquer que cette valeur est la même que celle obtenue pour l'élimination aux dislocations des défauts lacunaires créés dans l'aluminium par laminage à la température de l'hydrogène liquide ou de l'azote liquide [5]. Nous nous proposons dans une prochaine étude de déterminer l'influence éventuelle des éléments étrangers sur la restauration de la résistivité électrique d'échantillons irradiés à 77°K.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) A. W. Mc Reynolds, W. Augustyniak et M. Mc Keown, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 418.

(2) T. H. Blewitt, *Radiation Damage in Solids*, Academic Press, New York et Londres, 1962, p. 630-716.

(3) Les irradiations ont été réalisées grâce à MM. Quéré et Conte du C.E.N.F.A.R. et MM. Bochirol et Bonjour du C. E. N. G.

(4) S. Ceresara, T. Federighi et D. Gelli, *Il Nuovo Cimento*, 29, 1963, p. 1244.

(5) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 574.

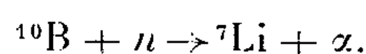
(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par une technique autoradiographique de la répartition du bore dans un acier inoxydable* 18-10. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Plumensi** et **André Kohn**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'emploi d'une technique autoradiographique particulière a permis de montrer la présence de bore dans les carbures d'un acier inoxydable contenant environ 0,02 % de bore. On a également observé qu'il se produisait une déboruration superficielle du métal au cours d'un recuit sous vide, et que la pellicule d'oxyde formée au cours d'un recuit en atmosphère oxydante contenait une phase riche en bore.

Dans le cadre d'une étude générale sur les propriétés d'aciers inoxydables du type 18/10 ayant reçu une faible addition de bore ([1]), nous avons utilisé une technique autoradiographique spéciale, mise au point antérieurement par l'un d'entre nous ([2]), afin de préciser la localisation et le comportement de cet élément au cours des traitements thermiques.

Cette méthode utilise l'impression produite sur une émulsion photographique par le rayonnement α, qui résulte de la transmutation du bore 10, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de neutrons thermiques,



$$^{10}B + n \rightarrow {}^{7}Li + \alpha.$$

L'exposition autoradiographique doit donc être effectuée à l'intérieur même d'un réacteur nucléaire, l'échantillon étant irradié en contact avec l'émulsion photographique.

Conditions des essais. — L'acier utilisé pour les essais a été prélevé dans une barre ayant la composition chimique suivante :

C : 0,07 % Mn : 1,10 % Cr : 17,3 % Ni : 9,5 % B : 0,023 %.

Les morceaux employés pour cette étude ont été préalablement soumis à un traitement d'hypertrempe consistant en un maintien de 1 h à 1200° C, suivi d'une trempe à l'eau.

Les échantillons, après avoir été enrobés dans la bakélite et polis, étaient placés dans un dispositif de serrage étanche à la lumière, contre une plaque nucléaire Ilford L 4, ayant une émulsion de 10 μ d'épaisseur. L'ensemble était disposé pendant une durée de 30 s à 1 mn dans l'un des canaux du réacteur E 12 de Saclay, où le flux moyen de neutrons est de $2,4.10^{10}$ neutrons/cm²/s.

Les rayonnements d'origine diverse auxquels se trouve soumise l'émulsion au cours de cette irradiation sont susceptibles de provoquer la formation d'un voile de fond considérable qui se superpose à l'image autoradiographique due aux seules particules α. Pour diminuer l'importance relative de ce voile de fond, nous avons utilisé le mode de développement particulier dit « cycle à deux températures », et le révélateur préconisé par

Mme Bonnet-Garin [3]. Le développement des plaques était effectué le plus tôt possible (quelques minutes), après l'extraction des échantillons du réacteur.

Les autoradiographies étaient ensuite photographiées et comparées aux micrographies des plages correspondantes, obtenues au même grossissement sur les échantillons préalablement attaqués au mélange fluonitrique.

Résultats des essais. — 1° *Examen du métal à l'état hypertrempé.* — Les examens micrographiques effectués sur le métal à l'état hypertrempé montrent, outre la présence d'inclusions classiques (sulfures et aluminates), de nombreux précipités clairs, alignés dans le sens du forgeage, ayant l'aspect de carbures. L'autoradiographie indique qu'ils renferment du bore (*fig.* 1). Une analyse à la microsonde de Castaing a montré que ces précipités comprennent 60 % de chrome et 25 % de fer.

Il s'agit de carbures complexes contenant une certaine quantité de bore, qui se sont formés lors de la solidification et qui ne sont pas redissous dans l'austénite au cours du maintien à 1200°C.

2° *Influence d'un revenu.* — Pour étudier les composés intergranulaires qui se forment au cours d'un revenu, nous avons effectué des recuits de 24 h, à des températures comprises entre 600 et 1050°C, suivis d'une trempe à l'eau.

L'examen au microscope révèle la présence, dans tous les échantillons revenus, de précipités aux joints des grains; ces derniers, qui sont fins et forment une ligne pratiquement continue, après un revenu à 600°C, prennent une apparence d'autant plus coalescée que le revenu a été effectué à plus haute température.

Les autoradiographies ont permis de déceler le bore dans les précipités formés lors de revenus effectués à 900°C et au-dessus (*fig.* 2); mais il n'est pas possible de dire si le résultat négatif enregistré sur les échantillons traités à plus basse température est dû à une variation de composition des précipités ou, ce qui est plus vraisemblable, à leur trop grande finesse.

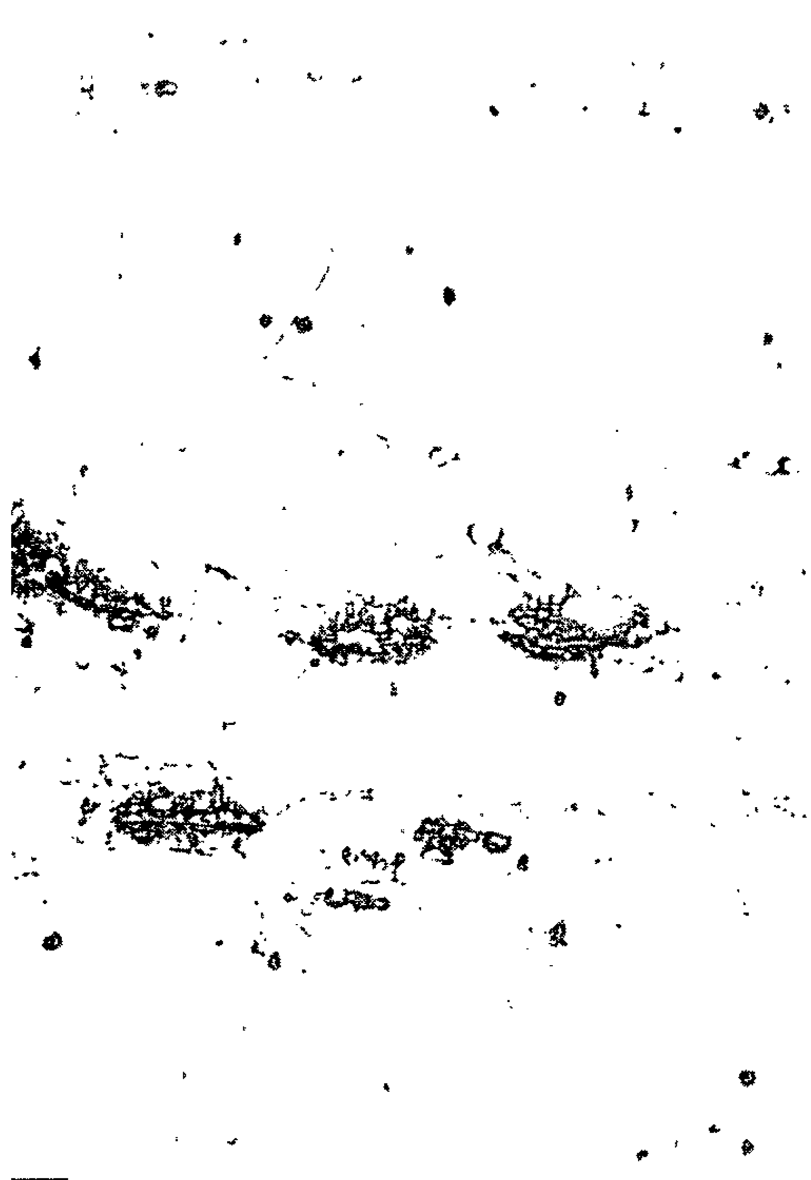
3° *Déboruration à haute température.* — Sur tous les échantillons ayant fait l'objet des examens précédents, qui avaient été chauffés, soit dans une atmosphère d'argon, soit à l'intérieur d'une capsule de silice scellée sous vide, nous avons constaté par micrographie et par autoradiographie, qu'il n'existait plus de précipités clairs, riches en bore, dans la région du bord (*fig.* 3).

On a, par ailleurs, déterminé sur une tôle du même métal [1], que la teneur en bore passait de 0,021 à 0,004 % dans une couche superficielle.

4° *Influence d'un recuit en atmosphère oxydante.* — Plusieurs échantillons ont été soumis à des recuits de 1 h à 1200°C dans l'air, de manière à permettre de préciser le comportement du bore au cours de l'oxydation.

L'autoradiographie montre, outre le phénomène de déboruration décrit précédemment, une accumulation du bore dans la couche interne de la

Micrographies. Autoradiographies.



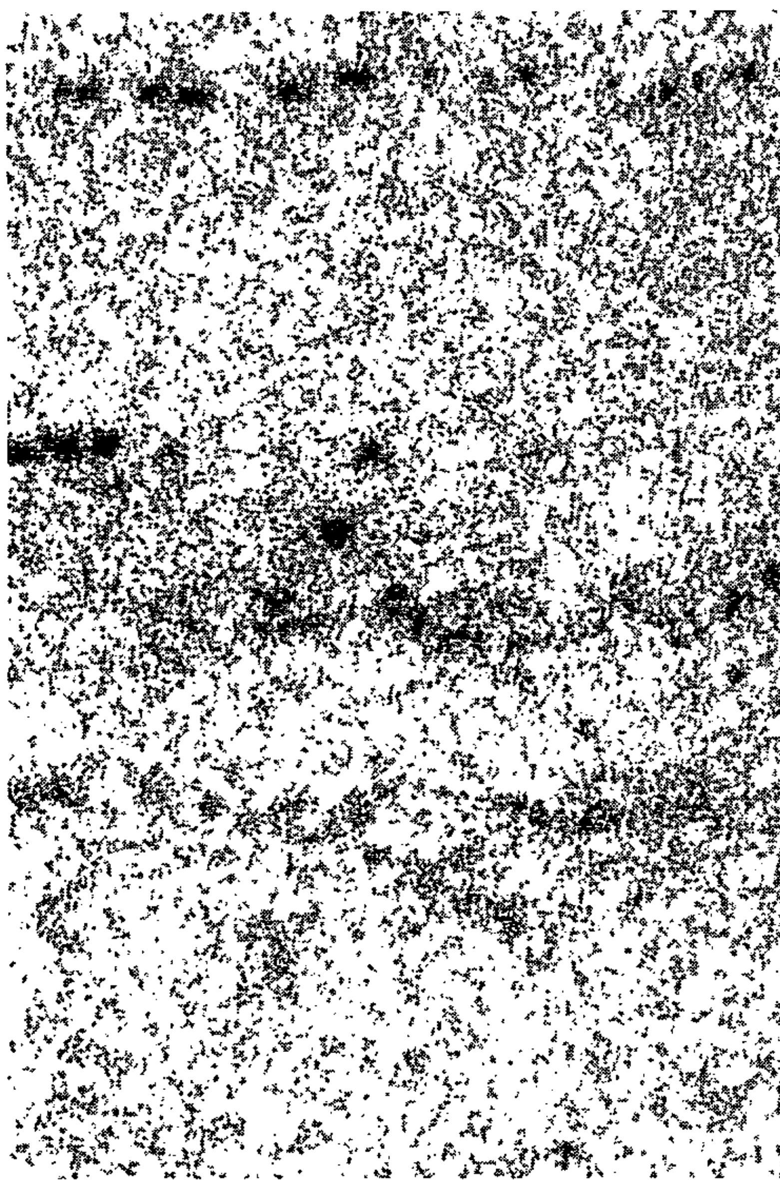


Fig. 1. — Métal à l'état hypertrempé (G × 400).





Fig. 2. — Métal revenu 1 h à 1050°C (G × 100).

PLANCHE II.

Micrographies. Autoradiographies.



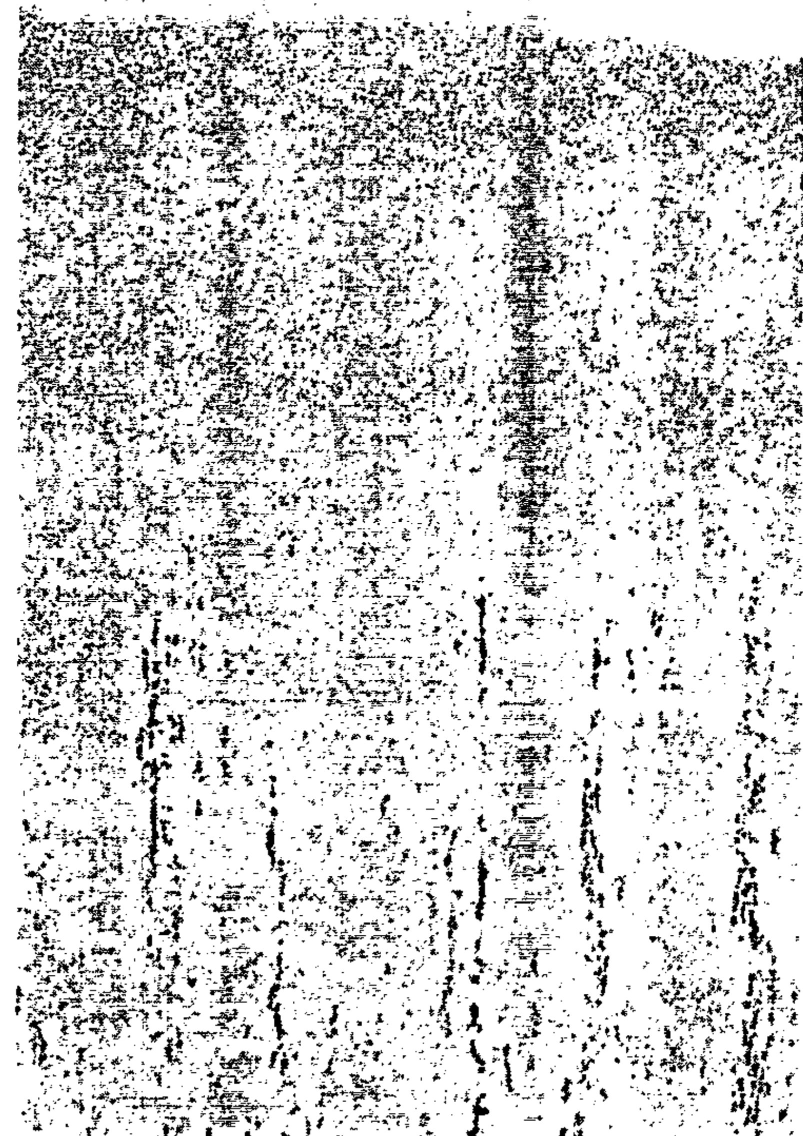
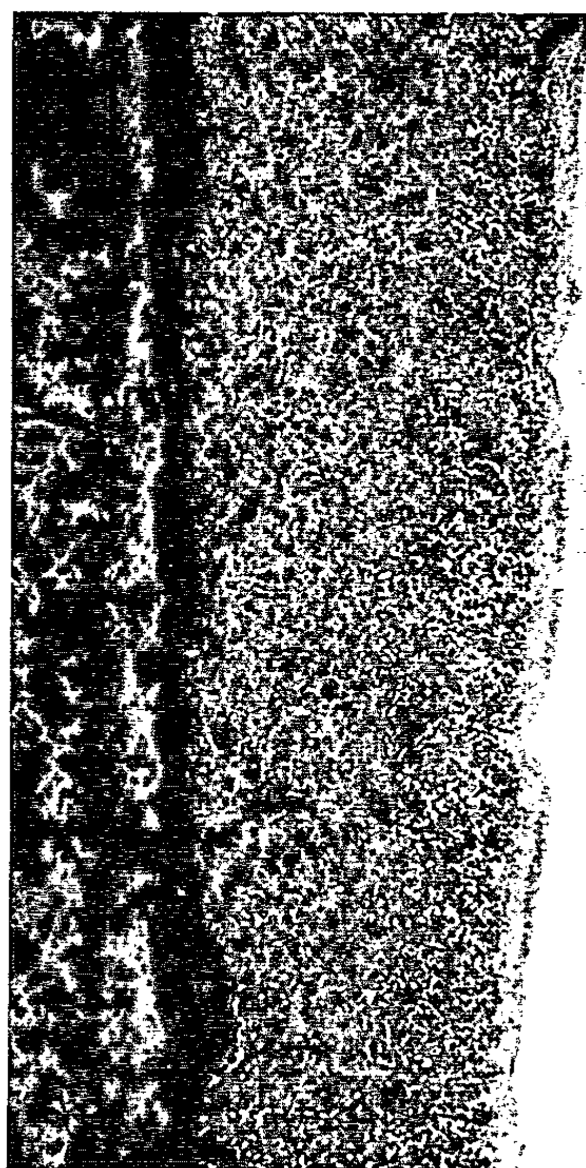


Fig. 3. — Métal recuit 4 h à 1200°C (G × 50).



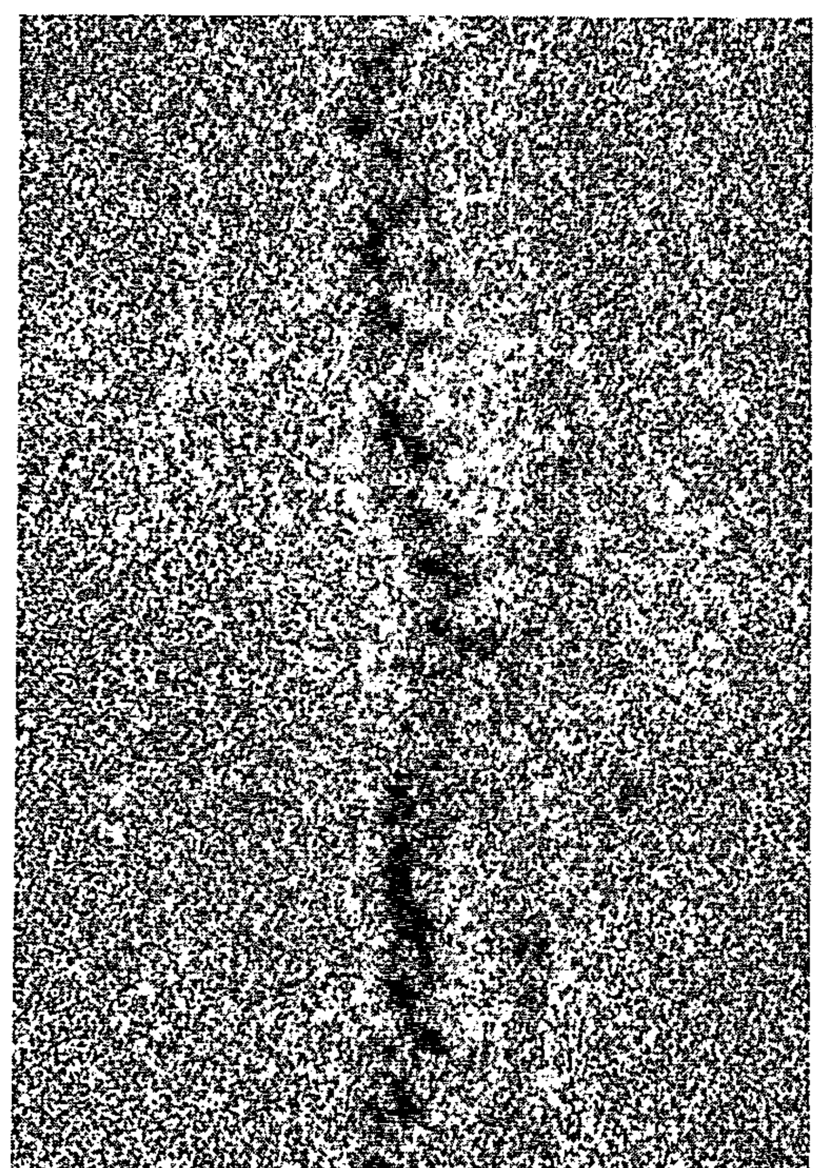


Fig. 4. — Métal oxydé 1 h à 1200°C (G × 200).

pellicule d'oxyde formée, qui est composée ([4]) de nickel métallique, de protoxyde de fer, et d'un chromite de fer à structure spinelle (*fig.* 4).

Cette observation, qui complète les résultats d'une étude antérieure ([5]), montre que le bore, élément plus oxydable que le fer comme le phosphore, tend comme lui à passer dans la pellicule d'oxyde, au contraire de l'arsenic qui, moins oxydable, demeure dans le métal.

CONCLUSIONS. — L'utilisation d'une technique autoradiographique spéciale nous a permis de préciser la localisation du bore dans des échantillons d'acier inoxydable à 0,02 % B soumis à divers traitements thermiques.

Nous avons pu, en effet, démontrer la présence de bore :

— dans les carbures complexes non solubles, formés pendant la solidification et non dissous dans l'austénite au cours des traitements thermiques ultérieurs;

— dans les précipités intergranulaires formés, dans ce même alliage, par un revenu de 24 h à des températures comprises entre 900 et 1050°C;

— dans la couche interne de la pellicule complexe formée sur ce métal par oxydation dans l'air à 1200°C.

Cette technique a également montré, qu'au cours des traitements thermiques précédents, effectués dans l'air, ou dans une atmosphère à très faible pression partielle d'oxygène, il se produit une déboruration superficielle des échantillons.

La présence d'un voile de fond important, qui limite la sensibilité de la détection du bore, n'a malheureusement pas permis de voir si les précipités intergranulaires très fins formés par revenu à 600 et 700° contiennent également du bore.

(*) Séance du 25 mai 1964.

([1]) E. POUILLARD, C. ROSSARD, J.-P. PLUMENSI et M. LÉVÊQUE, Communication aux Journées d'Automne 1963 de la S. F. M. (à paraître).

([2]) H. FARAGGI, A. KOHN et J. DOUMERC, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 714.

([3]) A. BONNET, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 587-588.

([4]) J. MOREAU, *Publication Irsid*, série A, 1953, n° 49.

([5]) F. VODOPIVEC, *Mém. Scient. Revue Métall.*, 60, n° 11, 1963, p. 801-818.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude magnétique et structurale de* Fe_5Si_3. Note (*) de Mme **Yvonne Lecocq**, MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Fe_5Si_3 est un composé semi-métallique stable; il présente des écarts à la composition stœchiométrique. Ses propriétés magnétiques sont interprétées.

Les propriétés du composé ferromagnétique Fe_5Si_3, bien qu'elles aient fait l'objet de nombreuses études, sont encore imprécises. Les divergences sont particulièrement nettes, quant à la température de Curie qui, selon les auteurs, se place entre 82 et 120°C [(1), (2), (3)]. Le fait que Fe_5Si_3 ne semble stable qu'au-delà de 800°C pourrait être rendu responsable de ces divergences. Le domaine d'homogénéité n'a pas été non plus déterminé.

Nous avons préparé, par diffusion dans l'état solide, toute une série d'alliages Fe-Si de 34 à 50 % at. Si. Le mélange de fer et de silicium pulvérulents, homogénéisé, est scellé sous vide en ampoule de silice. Après une diffusion de quelques jours à 950°C, les échantillons sont trempés à l'eau.

Entre 34 et 37 % at. Si, apparaît, à côté du point de Curie de la solution solide α, un point de Curie $\theta = 108°C$; à partir de 37 %, ce seul point de Curie subsiste. L'intensité d'aimantation diminue notablement à partir de 40-42 % at. Si. La mesure des aimantations à saturation pour les divers échantillons de 34 à 45 % montre que cette diminution d'aimantation commence dès le pourcentage atomique 40. Les divers cycles thermomagnétiques, même ceux qui portent les échantillons à 700°C, ne modifient aucunement ces propriétés. Fe_5Si_3, préparé par diffusion, apparaît donc plus stable qu'on ne l'avait annoncé.

Fe_5Si_3 cristallise bien dans le système hexagonal D_{8_8} comme l'ont indiqué Lipson et Weill. Ses paramètres n'évoluent pas sensiblement de 37 à 40 % at. Si :

$$a = 6{,}741\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}712\ \text{Å}.$$

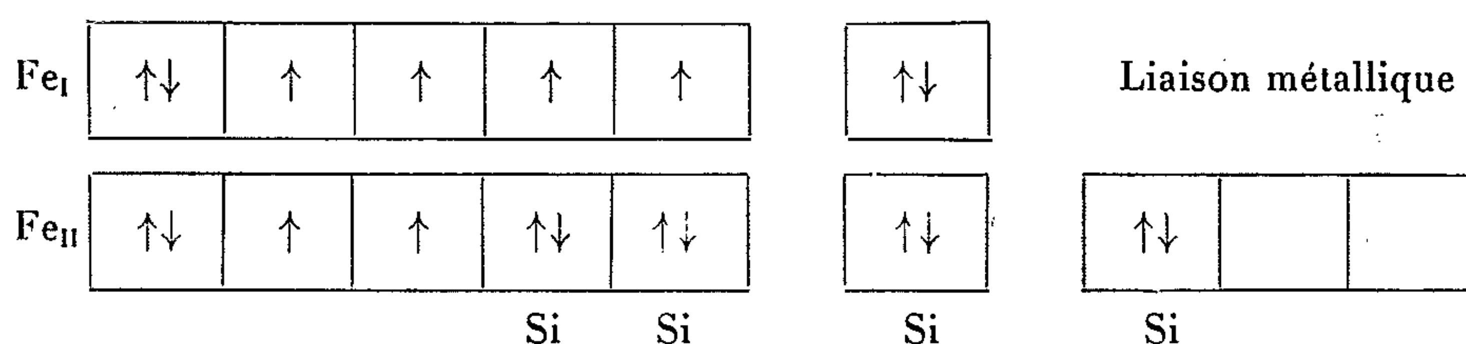
Son point de Curie est fixe à 108°C. Le moment magnétique à saturation rapporté à un atome de fer évolue avec la teneur en silicium.

	Teneur atomique en silicium			
	37.	37.	38.	40.
Moments mesurés (μ_B/at. Fe)	1,270	1,225	1,165	1,135
Moments calculés	1,267	1,225	1,183	1,140

Ces valeurs s'accordent avec un résultat non publié de Watanabé qui attribue à Fe_5Si_3 un moment de 1,20 μ_B sans préciser la teneur exacte en silicium (5).

Dans Fe_5Si_3, comme dans Mn_5Ge_3 et comme dans Fe_3Ge_2, existent deux types d'atomes métalliques [(6), (7)]. Les premiers, que nous désignons

par Fe_I, forment des chaînes rectilignes très écartées les unes des autres. Ces atomes de Fe_I sont éloignés des atomes de silicium et ne contractent, avec lui, aucune liaison. Les Fe_I situés à 2,35 Å les uns des autres échangent des liaisons métalliques. Les Fe_{II} et les Si forment des chaînes en ligne brisée comportant un nombre égal de Fe_{II} et de Si. Ces chaînes sont liées entre elles par covalence. Chaque Fe_{II} contracte quatre liaisons de covalence avec des Si mais n'a pas de voisins immédiats métalliques. Les structures électroniques des Fe_I et des Fe_{II} peuvent être représentées par



Les Fe_I sont dans la même situation électronique que dans le fer α : leur moment est $\mu_I = 2{,}20\ \mu_B$. Les Fe_{II} ont deux électrons célibataires comme le nickel : nous leur attribuons un moment $\mu_2 = 0{,}606\ \mu_B$. Nous pouvons en déduire le moment moyen du fer pour les diverses teneurs en silicium. Par exemple le composé à 37,5 % at. Si comprend $3Fe_{II}$ et $2Fe_I$:

$$\mu = \frac{(3 \times 0{,}606) + (2 \times 2{,}20)}{5},$$

$$\mu = 1{,}243\,\mu_B/\text{at. Fe}.$$

La comparaison des moments calculés et des moments mesurés montre un excellent accord et confirme les hypothèses faites quant aux liaisons dans Fe_5Si_3.

(*) Séance du 13 avril 1964.

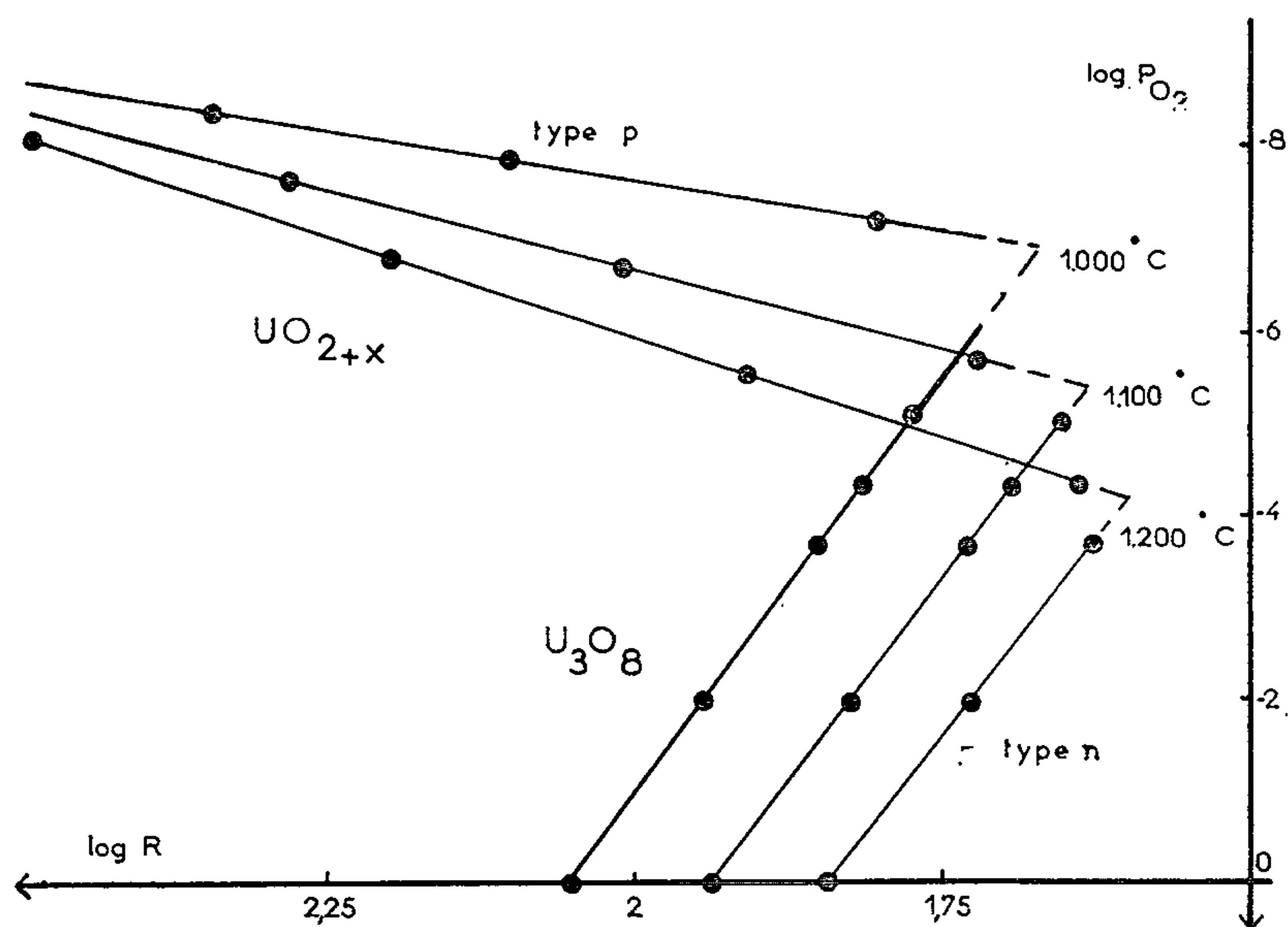
(1) T. MURAKAMI, *Sciences Repts*, Tohoku, Imp. Univ., 16, 1927, p. 481.
(2) J. L. HAUGHTON et M. L. BECKER, *J. Iron Steel Inst.*, 121, 1930, p. 315.
(3) M. FALLOT, *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 305.
(4) H. LIPSON et A. R. WEILL, *Trans. Faraday Soc.*, 39, 1943, p. 13.
(5) H. WATANABE, Communication privée signalée par T. SHINJO, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1963, p. 797.
(6) Mme Y. LECOCQ, M. LARIDJANI et P. LECOCQ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2344.
(7) P. LECOCQ, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 85).

(*Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'équilibre* U_4O_9-U_3O_8 *et la détermination des constantes thermodynamiques de* UO_{2+x}, U_4O_9 *et* U_3O_8. Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'équilibre $U_4O_9(UO_{2,25})$-U_3O_8 est étudié à partir de mesures des variations isothermes de conductivité électrique de pellicules d'oxydes en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre. Les résultats obtenus permettent le calcul des constantes thermodynamiques de UO_{2+x}, U_4O_9 et U_3O_8.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous avons étudié les variations isothermes de la conductivité électrique de UO_{2+x} et U_3O_8 à haute température en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre. Nous avons établi que la phase UO_{2+x}, semi-conducteur du type *p*, possède une conductivité reliée à celle de l'oxyde stœchiométrique $UO_{2,0}$, par la relation $C_{UO_{2+x}} = C_{UO_{2,0}} + Kx$ tandis que U_3O_8 est un semi-conducteur du type *n*. L'équilibre entre les oxydes UO_{2+x}($0 < x < 0,25$)



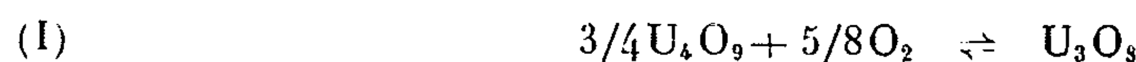
Variations isothermes de la résistance électrique de UO_{2+x} et de U_3O_8 en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température, autour du point d'équilibre, U_4O_9-U_3O_8.

et U_3O_8 a été étudié entre 900 et 1200°C par mesures isothermes des résistances électriques de pellicules polycristallines d'oxyde en équilibre avec des pressions d'oxygène variables et connues.

Le passage de la phase UO_{2+x} à la phase U_3O_8 ou réciproquement est facilement mis en évidence (*fig.* 1) car les variations de résistance de

ces deux oxydes en fonction de la pression d'oxygène sont linéaires autour du point d'équilibre et possèdent des pentes de signes opposés (UO_{2+x} semi-conducteur du type p et U_3O_8 semi-conducteur du type n).

L'équilibre



(I) $$3/4\,U_4O_9 + 5/8\,O_2 \rightleftharpoons U_3O_8$$

est défini par la relation

$$\log K_1 = \log\left(P_{O_2}^{-\frac{5}{8}}\right) = \frac{15\,190}{T} - 7,65.$$

Nous avons comparé nos résultats avec ceux d'études précédentes dans le tableau suivant :

Équilibre $U_4O_9 \rightleftharpoons U_3O_8$.

		t^0 C.		
		1 200.	1 100.	1 000.
I. Kirshenbaüm (3) (1944)	$\log P_{O_2}$	−3,41	−4,13	−5,00
G. E. Mac Wood-D. Altman (4) 1945.	$\log P_{O_2}$	−6,30	−7,09	−7,99
Présente étude	$\log P_{O_2}$	−4,2	−5,4	−6,9

Nous constatons l'existence d'importantes divergences entre ces différentes déterminations expérimentales. Nous attribuons ces écarts à la difficulté de mesures de pressions d'oxygène comprises entre 10^{-2} et 10^{-7} atm., difficulté que nous pensons avoir résolue en utilisant le dosage de traces d'oxygène mis au point par nous-mêmes (5) qui permet des mesures directes et continues dans le four laboratoire.

Les résultats relatifs à l'équilibre U_4O_9-U_3O_8 joints à ceux déjà publiés (2) pour l'équilibre U_4O_8-U_4O_9 permettent le calcul des constantes thermodynamiques des oxydes UO_{2+x}, $U_4O_9(UO_{2,25})$ et U_3O_8. Nous avons montré que $UO_{2+x}(0 < x < 0,25)$ peut être considéré dans une très large partie de son domaine d'existence comme une solution solide idéale entre U_4O_8 et U_4O_9 résultant de l'équilibre

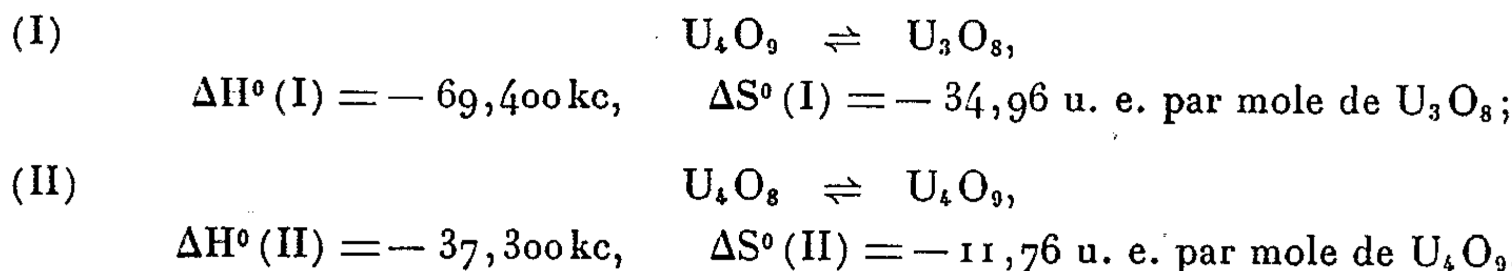


(II) $$U_4O_8 + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons U_4O_9,$$

avec

$$K_2 = P_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \frac{a_{U_4O_9}}{a_{U_4O_8}} \qquad \text{et} \qquad \log K_2 = \frac{8\,150}{T} - 2,55.$$

D'où les valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie des équilibres (I) et (II) entre 900 et 1200°C.



(I) $$U_4O_9 \rightleftharpoons U_3O_8,$$

$\Delta H^0(I) = -69,400$ kc, $\Delta S^0(I) = -34,96$ u. e. par mole de U_3O_8;

(II) $$U_4O_8 \rightleftharpoons U_4O_9,$$

$\Delta H^0(II) = -37,300$ kc, $\Delta S^0(II) = -11,76$ u. e. par mole de U_4O_9.

Les constantes thermodynamiques de $UO_{2,0}$ et les chaleurs spécifiques des phases $UO_{2,0}$ et U_3O_8 sont connues ([4]) :

$$\Delta H^0_{f\,298^\circ K}\,UO_{2,0} = -270,0\,kc \qquad (\Delta H^0_{f\,298^\circ K}\,U_4O_8 = -1\,080,0\,kc),$$
$$S^0_{298^\circ K}\,UO_{2,0} = 18,63\ u.\ e. \qquad (S^0_{298^\circ K}\,U_4O_8 = 74,52\ u.\ e.),$$
$$C_p\,UO_{2,0} = 18,45 + 2,431.10^{-3}T - 2,272.10^5T^{-2},$$
$$C_p\,U_3O_8 = 62,6 + 6,6.10^{-3}T - 2,5.10^5T^{-2}.$$

Nous en déduisons les enthalpies de formation et les entropies standards de U_4O_9 et U_3O_8 :

$$\Delta H^0_{f\,298^\circ K}\,U_4O_9 = -1\,113,4\,kc, \qquad S^0_{298^\circ K}\,U_4O_9 = 92,97\ u.\ e.;$$
$$\Delta H^0_{f\,298^\circ K}\,U_3O_8 = -903,2\,kc, \qquad S^0_{298^\circ K}\,U_3O_8 = 60,2\ u.\ e.$$

Les constantes thermodynamiques de UO_{2+x}($0 < x < 0,25$) se calculent à partir de celles de U_4O_8 et U_4O_9 en écrivant que UO_{2+x} est une solution solide idéale de ces deux oxydes ([2]) (hypothèse vérifiée pour $x < 0,15$).

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4072.

([2]) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4550.

([3]) I. KIRSHENBAÜM, *Summary Report S. A. M. Laboratory*, Columbia, 12, part 10, 1944.

([4]) G. E. MAC WOOD et D. ALTMAN, *University of California Radiation Laboratory*, 2, Report RL 4.7.600, 1945.

([5]) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 77 à 79.

(*Faculté des Sciences de Lille* et *C. S. U. d'Amiens*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés du diméthoxy-3.4 diphénylméthane.* Note (*) de Mme **Marcelle Berçot-Vatteroni** et M. **Pierre Berçot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chlorométhylation du diméthoxy-3.4 diphénylméthane, obtenu par réduction du diméthoxy-3.4 benzhydrol, conduit au chlorométhyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane qui est un intermédiaire de synthèse de dérivés aromatiques.

Préparation du diméthoxy-3.4 diphénylméthane. — Dans le cadre des recherches que nous avons entreprises sur les condensations de composés carbonylés avec le magnésien du bromo-4 vératrole [1], nous avons préparé le diméthoxy-3.4 benzhydrol (I), déjà connu [2]. Les rendements de cette réaction étant faibles, l'alcool (I) a été synthétisé par réduction de la diméthoxy-3.4 benzophénone (III) au moyen du borohydrure de potassium. La cétone (III) est obtenue, de façon classique, par condensation du vératrole et du chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium, suivant le mode opératoire de Sachs et Thonet [3].

Le diméthoxy-3.4 benzhydrol est ensuite réduit en diméthoxy-3.4 diphénylméthane (IV) par le complexe chlorure d'aluminium-hydrure double de lithium et d'aluminium en milieu éthéré. La benzylation directe du vératrole, par la réaction de Friedel et Crafts, ne donne aucun résultat positif.

Diméthoxy-3.4 *benzhydrol* (I). — La condensation du benzaldéhyde sur le magnésien du bromo-4 vératrole en milieu tétrahydrofurannique conduit à l'alcool. Cristaux blancs (méthanol); F 99°; Rdt 25 %.

La réduction de 0,138 mole de diméthoxy-3.4 benzophénone par 0,276 mole de KBH_4 en milieu méthanolique donne l'alcool identique au précédent; F 100°; Rdt 90 %.

Analyse : $C_{15}H_{16}O_3$, calculé %, C 73,74; H 6,60; trouvé %, C 73,32; H 6,24.

Diméthoxy-3.4 *diphénylméthane* (IV). — Le traitement de 0,04 mole de l'alcool précédent par la quantité équimoléculaire du complexe $AlCl_3$-$LiAlH_4$ dans l'éther conduit au carbure. Liquide incolore; $\acute{E}_{0,1}$ 130°; n_D^{20} 1,5775; d_{18}^{18} 1,107; Rdt 75 %.

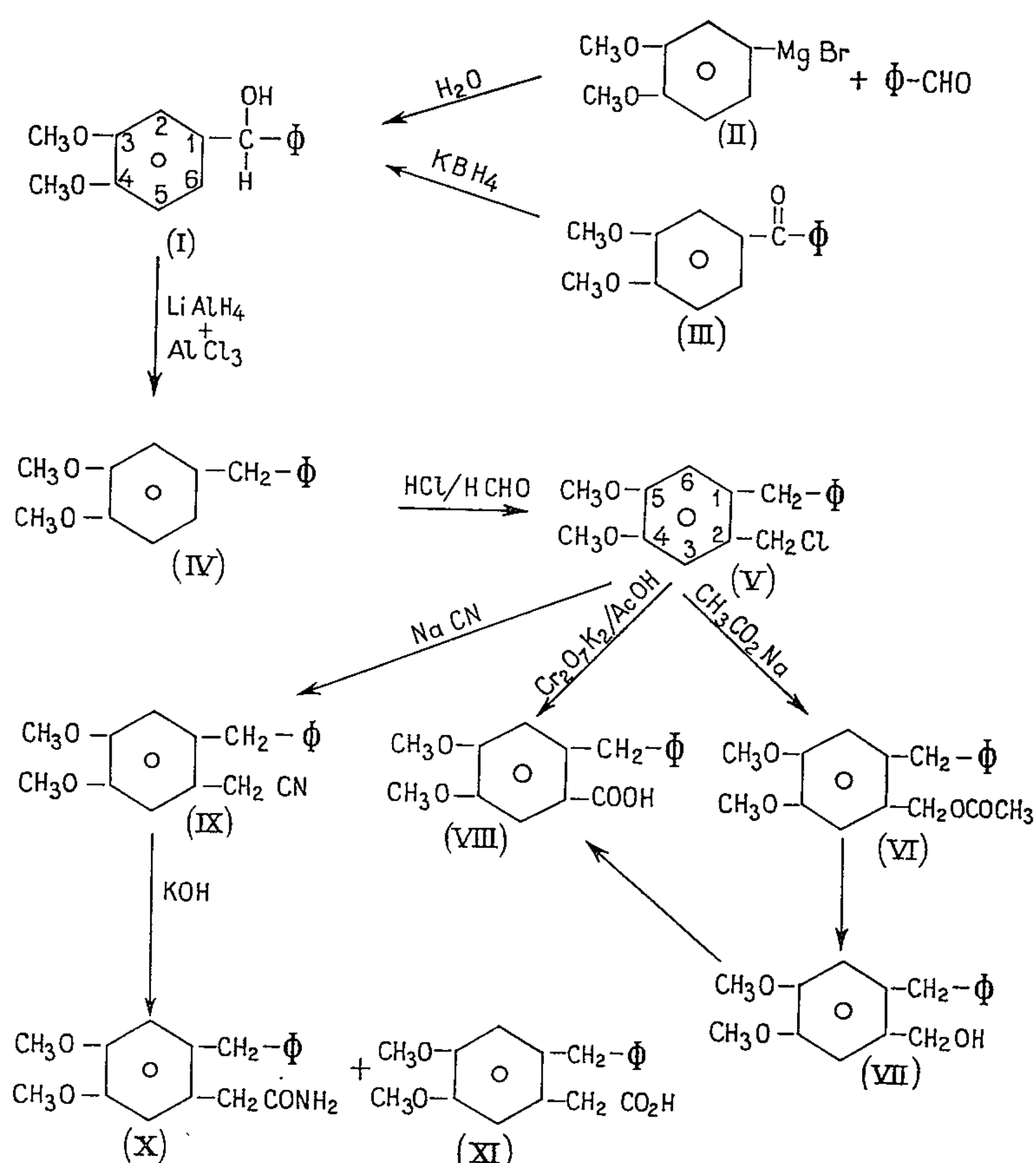
Analyse : $C_{15}H_{16}O_2$, calculé %, C 78,90; H 7,51; trouvé %, C 78,59; H 7,67.

Chlorométhylation du diméthoxy-3.4 diphénylméthane. — La chlorométhylation du diméthoxy-3.4 diphénylméthane conduit au chlorométhyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane (V) avec de bons rendements. La réaction est effectuée à partir de 0,05 mole du carbure (IV) mis en solution dans le dioxanne. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique

jusqu'à saturation suivie de l'addition de 20 ml d'une solution aqueuse de formol à 30 %.

Le dérivé chlorométhylé (V) se présente sous forme de cristaux blancs (cyclohexane); F 78°; Rdt 77 %.

Analyse : $C_{16}H_{17}O_2Cl$, calculé %, C 69,42; H 6,19; Cl 12,81; trouvé %, C 69,57; H 6,40; Cl 12,48.



SYNTHÈSES A PARTIR DU CHLOROMÉTHYL-2 DIMÉTHOXY-4.5 DIPHÉNYLMÉTHANE. — L'hydrolyse du dérivé chlorométhylé (V), effectuée en présence de bases faibles, ne permet pas l'obtention directe de l'hydroxyméthyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane (VII). Ce dernier composé est synthétisé par l'intermédiaire de son acétate (VI).

L'oxydation acétochromique du chlorométhyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane conduit à l'acide benzyl-2 diméthoxy-4.5 benzoïque (VIII). Ce même acide est également obtenu par l'oxydation de l'alcool (VII).

Le traitement du dérivé chlorométhylé par le cyanure de sodium en milieu hydroacétonique donne le nitrile correspondant (IX). L'hydrolyse de ce nitrile par la potasse éthanolique conduit à un mélange de benzyl-2 diméthoxy-4.5 phénylacétamide (X) et d'acide benzyl-2 diméthoxy-4.5 phénylacétique (XI).

Acétoxyméthyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane (VI). — 0,073 mole de dérivé chlorométhylé traitée par l'acétate de sodium anhydre dans l'acide acétique à reflux conduit à l'acétate. Cristaux blancs (éthanol); F 70°; Rdt 90 %.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_4$, calculé %, C 71,97; H 6,71; trouvé %, C 71,79; H 6,92.

Hydroxyméthyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane (VII). — Il est obtenu à partir de l'acétate par action de la potasse alcoolique à reflux. Cristaux blancs (cyclohexane); F 49-50°; Rdt 90 %.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_3$, calculé %, C 74,39; H 7,02; trouvé %, C 74,56; H 7,26.

Acide benzyl-2 diméthoxy-4.5 benzoïque (VIII). — L'oxydation acétochromique du dérivé chlorométhylé effectuée à 50° conduit à l'acide. Cristaux blancs (benzène); F 188-189°.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_4$, calculé %, C 70,57; H 5,93; trouvé %, C 70,63; H 6,14.

Sel de S-benzyl-isothiouronium : cristaux blancs (éthanol); F 143°.

Analyse : $C_{24}H_{26}N_2O_4S$, calculé %, N 6,41; trouvé %, N 6,58.

Cyanométhyl-2 diméthoxy-4.5 diphénylméthane (IX). — 0,02 mole du dérivé chlorométhylé traité par 0,022 mole de cyanure de sodium en milieu hydroacétonique à reflux donne le nitrile. Ce composé est purifié par chromatographie sur alumine. Cristaux blancs; F 83°; Rdt 56 %.

Analyse : $C_{17}H_{17}O_2$, calculé %, C 76,37; H 6,41; N 5,24; trouvé %, C 76,16; H 6,58; N 5,32.

Benzyl-2 diméthoxy-4.5 phénylacétamide (X).— L'hydrolyse du nitrile (IX) par la potasse éthanolique à reflux conduit à l'amide. Cristaux blancs (cyclohexane); F 165°.

Analyse : $C_{17}H_{19}O_3N$, calculé %, C 71,55; H 6,71; N 4,91; trouvé %, C 70,90; H 6,80; N 5,07.

Acide benzyl-2 diméthoxy-4.5 phénylacétique (XI). — Lors de l'hydrolyse précédente il se forme également de l'acide. Cristaux blancs (cyclohexane); F 117°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_4$, calculé %, C 72,31; H 6,42; trouvé %, C 72,34; H 6,32.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) P. BERÇOT et R. QUELET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 130; P. BERÇOT, *Ibid.*, 256, 1963, p. 1540.

(2) B. KÖNIG et ST v. KOSTANECKI, *Ber.*, 39, 1906, p. 4029.

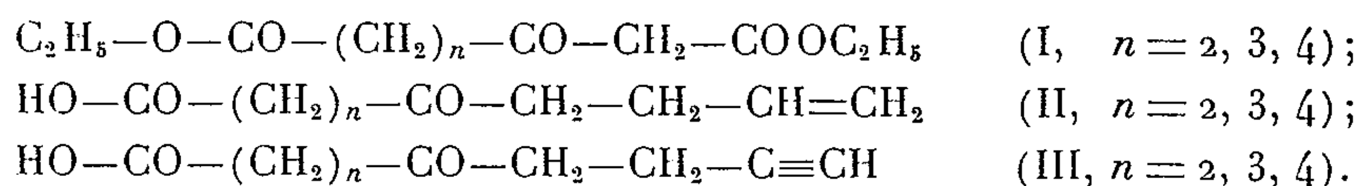
(3) F. SACHS et R. THONET, *Ber.*, 37, 1904, p. 3332.

(*Laboratoire des Travaux pratiques de Chimie organique,*
et Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté des Sciences de Paris.)

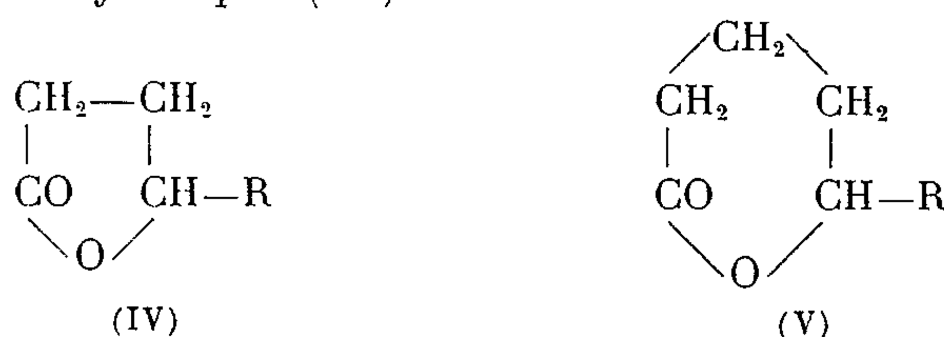
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et propriétés d'acides cétoniques éthyléniques ou acétyléniques.* Note (*) de M. **René Gélin**, Mme **Suzanne Gélin** et M. **Jean-Claude Poimbœuf**, présentée par M. Marcel Delépine.

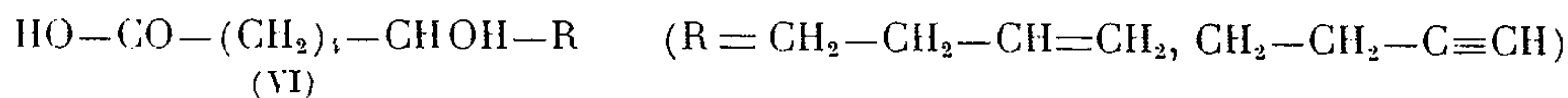
Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit l'application d'une méthode de décarboxylation d'acylmalonate d'éthyle et d'acylacétyl-acétate d'éthyle à la synthèse de β-oxodiesters et de β-dicétones esters. Nous avons utilisé les β-oxodiesters (I) dans la synthèse d'acides cétoniques éthyléniques (II) ou acétyléniques (III).

La sodation des β-oxodiesters a été effectuée par l'éthylate de sodium (sauf le β-oxopimélate d'éthyle qui a été sodé par l'hydrure de sodium) et nous avons alcoylé par le bromure d'allyle et le bromure de propargyle. La saponification a été réalisée par chauffage à reflux avec une solution de carbonate de sodium à 5 % jusqu'à l'obtention d'une seule phase. Après acidification par l'acide phosphorique concentré, on chauffe à reflux 2 h pour décarboxyler, on concentre, extrait à l'éther, sèche et distille.

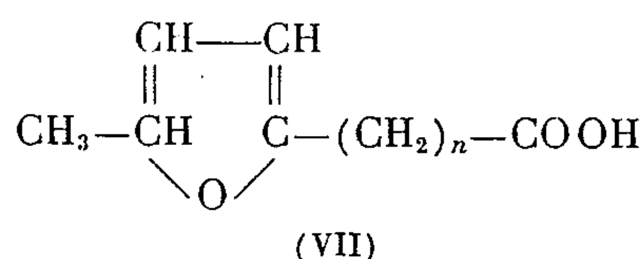


Les acides cétoniques (II et III) réduits par l'hydroborure de potassium donnent naissance directement aux lactones saturées (IV) et (V) lorsque n est égal à 2 ou 3; pour $n = 4$, la réduction donne un acide alcool éthylénique ou acétylénique (VI).





Les acides cétoniques acétyléniques (III, n = 2, 3, 4) traités par l'acide phosphorique concentré donnent les acides furyl alcane carboxyliques (VII)



L'acide cétonique éthylénique (II, $n = 3$) a déjà été préparé par Stetter ([2]) et Lukes ([3]) par d'autres méthodes.

L'acide (VII, $n = 2$) a été préparé par d'autres méthodes par Robinson et Todd ([4]), Taylor ([5]) et Thewalt ([6]).

L'acide (VII, $n = 3$) a également été synthétisé par Taylor ([5]), mais incomplètement décrit.

α-allyl β-oxoadipate d'éthyle $C_{13}H_{20}O_5$. Rdt 72 %; $É_{0,1}$ 120°; d_4^{25} 1,0568; n_D^{25} 1,4483.

α-propargyl β-oxoadipate d'éthyle $C_{13}H_{18}O_5$. Rdt 63 %; $É_{0,07}$ 117°; d_4^{25} 1,0831; n_D^{25} 1,4525.

α-allyl β-oxopimélate d'éthyle $C_{14}H_{22}O_5$. Rdt 70 %; $É_1$ 132°; d_4^{25} 1,0354; n_D^{25} 1,4510.

α-propargyl β-oxopimélate d'éthyle $C_{14}H_{20}O_5$. Rdt 63 %; $É_{0,2}$ 137°; d_4^{25} 1,0657; n_D^{25} 1,4555.

α-allyl β-oxosubérate d'éthyle $C_{15}H_{24}O_5$. Rdt 62 %; $É_1$ 149°; d_4^{25} 1,0274; n_D^{25} 1,4523.

α-propargyl β-oxosubérate d'éthyle $C_{15}H_{22}O_5$. Rdt 60 %; $É_{0,5}$ 150°; d_4^{25} 1,0571; n_D^{25} 1,4575.

Acide octène-7 one-4 oïque $C_8H_{12}O_3$ (II, $n = 2$). Rdt 68 %; $É_1$ 135°; F 35° (eau). — *Semicarbazone* $C_9H_{15}O_3N_3$, F 141°.

Acide octyne-7 one-4 oïque $C_8H_{10}O_3$ (III, $n = 2$). Rdt 70 %; $É_{0,5}$ 140°; F 76°. — *Semicarbazone* $C_9H_{13}O_3N_3$, F 171°.

Acide nonène-8 one-5 oïque $C_9H_{14}O_3$ (II, $n = 3$). Rdt 75 %; $É_{0,5}$ 126°; F 29° [([4]), ([5])].

Acide nonyne-8 one-5 oïque $C_9H_{12}O_3$ (III, $n = 3$). Rdt 75 %; $É_{0,7}$ 150°; F 51°,5. — *Semicarbazone* $C_{10}H_{15}O_3N_3$, F 152° (eau).

Acide décène-9 one-6 oïque $C_{10}H_{16}O_3$. Rdt 80 %; $É_{0,5}$ 141°; F 36°,5. — *Semicarbazone* $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F 159° (eau).

Acide décyne-9 one-6 oïque $C_{10}H_{14}O_3$. Rdt 80 %; $É_{0,7}$ 160°; F 51°. — *Semicarbazone* $C_{11}H_{17}O_3N_3$, F 167° (eau).

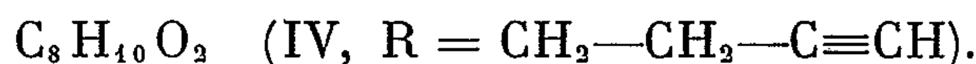
Lactone de l'acide octène-7 hydroxy-4 oïque



$$C_8H_{12}O_2 \quad (IV,\ R = CH_2—CH_2—CH=CH_2).$$

Rdt 65 %; $É_{0,5}$ 91°; d_4^{25} 1,0072; n_2^{25} 1,4618.

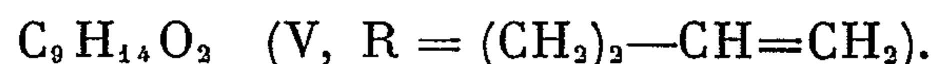
Lactone de l'acide octyne-7 hydroxy-4 oïque



$$C_8H_{10}O_2 \quad (IV,\ R = CH_2—CH_2—C{\equiv}CH).$$

Rdt 58 %; $É_{0,5}$ 95°; d_4^{25} 1,0662; n_D^{25} 1,4745.

Lactone de l'acide nonène-8 hydroxy-5 oïque



$$C_9H_{14}O_2 \quad (V,\ R = (CH_2)_2—CH=CH_2).$$

Rdt 60 %; $É_{0,2}$ 90°; d_4^{25} 1,0088; n_D^{25} 1,4722.

Lactone de l'acide nonyne-8 hydroxy-5 oïque $C_9H_{12}O_2$ (V, R=$(CH_2)_2$–C≡CH. Rdt 61 %; $É_{0,5}$ 108-110°; d_4^{25} 1,0640; n_D^{25} 1,4822.

Acide décène-9 hydroxy-6 oïque $C_{10}H_{18}O_3$ (VI, R = $(CH_2)_2$—CH=CH$_2$. Rdt 54 %; $É_{0,4}$ 153°; d_4^{25} 1,0173; n_D^{25} 1,4712.

Acide β-(méthyl-5 furyl-2) propionique $C_8H_{10}O_3$ (VII, $n = 2$). Rdt 81 %; F 58° (déjà préparé par divers auteurs) [(4), (5), (6)].

Acide γ-(méthyl-5 furyl-2) butyrique $C_9H_{12}O_3$ (VII, $n = 3$). Rdt 80 %; F 60°.

Acide δ-(méthyl-5 furyl-2) valérique $C_{10}H_{14}O_3$ (VII, $n = 4$). Rdt 70 %; F 33°.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) R. Gélin et S. Gélin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4783.
(2) H. Stetter et W. Dierichs, *Ber.*, 85, 1952, p. 1061.
(3) R. Lukes et H. Cerny, *Chem. Listy.*, 51, 1957, p. 1862.
(4) R. Robinson et W. M. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1744.
(5) D. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2767.
(6) K. Thewalt et W. Rudolph, *Ber.*, 96, 1963, p. 136.

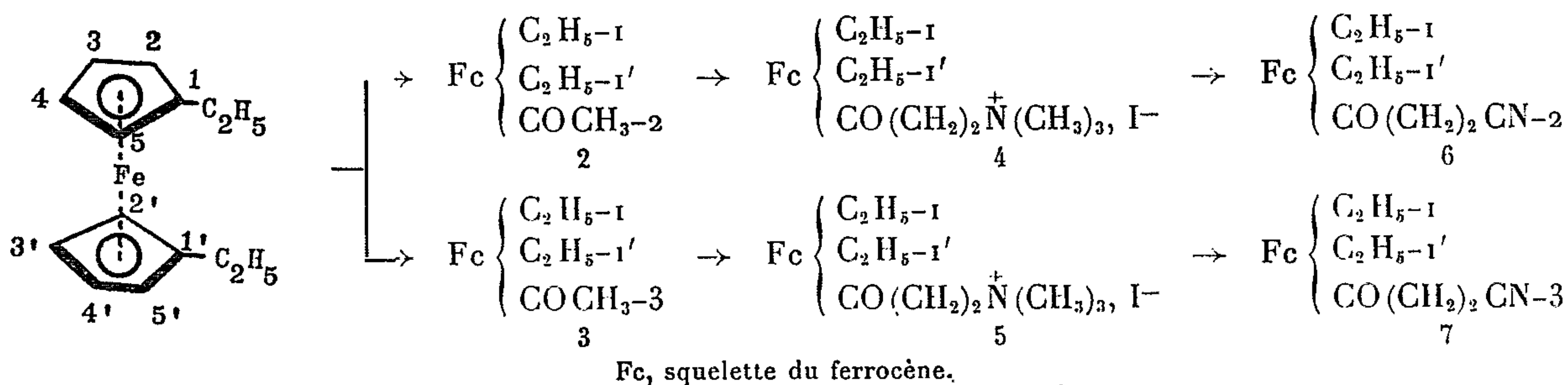
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des isomères trisubstitués du ferrocène obtenus au départ du diéthyl-1.1′ ferrocène.* Note (*) de MM. **Gérard Tainturier** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acétylation et la formylation du diéthyl-1.1′ ferrocène conduisent aux deux isomères : diéthyl-1.1′ acétyl-2 (ou formyl-2) ferrocène et diéthyl-1.1′ acétyl-3 (ou formyl-3) ferrocène. La structure de ces composés est reliée par filiation aux dérivés succinoylés correspondants.

L'acétylation du diéthyl-1.1′ ferrocène 1 selon Friedel et Crafts conduit aux deux isomères 2 et 3, séparables par chromatographie sur alumine, avec des rendements relatifs de 30 et 70 %.

Le diéthyl-1.1′ acétyl-2 ferrocène ($C_{16}H_{20}OFe$), $É_3$ 150°, [oxime ($C_{16}H_{21}ONFe$), F 60°], soumis à une réaction de Mannich, puis à une méthylation donne l'iodure de triméthyl β-[diéthyl-1.1′ ferro-



Fc, squelette du ferrocène.

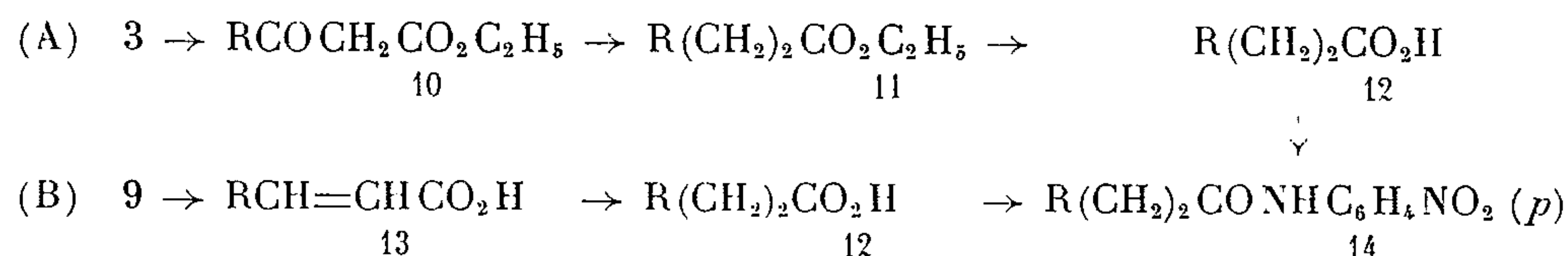
cénoyl-2]-éthyl ammonium 4 ($C_{20}H_{30}ONIFe$), $F_{déc}$ 162°. Ce dernier composé est transformé par le cyanure de potassium en β-[diéthyl-1.1′ ferrocénoyl-2] propionitrile 6 ($C_{18}H_{21}ONFe$), $É_3$ 214°. On hydrolyse finalement le composé 6 en l'acide correspondant F 54° ([1]) dont nous avons établi récemment la structure en déterminant le nombre de cyclénones obtenues par réduction, puis cyclisation ([2]). Une série de transformations analogues permet de passer de 3 à 7 : diéthyl-1.1′ acétyl-3 ferrocène ($C_{16}H_{20}OFe$), $É_3$ 152°; iodure de triméthyl β-[diéthyl-1.1′ ferrocénoyl-3] éthylammonium, 5, et β-[diéthyl-1.1′ ferrocénoyl-3] propionitrile, 7, ($C_{18}H_{21}ONFe$), $É_3$ 210°. L'hydrolyse de 7 conduit à l'acide correspondant, F 52°, qui a également été isolé antérieurement ([1]).

Ces deux séries de transformations établissent sans ambiguïté la structure de 2 et 3. Elles montrent, d'autre part que, lors de la synthèse de Mannich, c'est l'hydrogène du groupe acétyle et non l'hydrogène actif du squelette ferrocénique qui intervient dans l'aminoalcoylation.

La formylation du diéthyl-1.1′ ferrocène a été réalisée par le N-méthyl formanilide en présence de $POCl_3$. L'huile rouge obtenue est soumise à des chromatographies systématiques sur alumine (éluant : éther 20 %, éther de pétrole 80 %) et les fractions d'élution sont analysées par chromatographie en couches minces. On isole finalement les deux aldéhydes 8 et 9 à l'état d'huile avec des rendements relatifs de 10 et 90 %. Le diéthyl-1.1′ formyl-2 ferrocène, $É_{2,5}$ 151-152°, n'a pu être obtenu à l'état pur. Il a été caractérisé à l'état de thiosemicarbazone ($C_{16}H_{21}N_3SFe$), F 128°. Le diéthyl-1.1′ formyl-3 ferrocène ($C_{15}H_{18}OFe$), $É_2$ 142°, déjà signalé par Hall [3], donne une thiosemicarbazone ($C_{16}H_{21}N_3SFe$) fondant à 89°.



La structure du dérivé 9 a été établie par les deux séries de transformations A et B reliant respectivement 3 et 9 à l'amide 14 (R = radical diéthyl-1.1′ ferrocène substitué en 3).



Voie A. — La cétone 3, traitée par le carbonate d'éthyle dans le benzène anhydre en présence d'hydrure de sodium, conduit à l'ester 10 qui est réduit selon Clemmensen en 11 : β-[diéthyl-1.1′ ferrocényl-3] propionate d'éthyle ($C_{19}H_{26}O_2Fe$), $É_3$ 194°. L'acide 12, β-[diéthyl-1.1′ ferrocényl-3] propanoïque, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, mais nous avons pu, par l'intermédiaire du chlorure d'acide (préparé par action du chlorure d'oxalyle) obtenir l'amide 14 : N-para-nitro-phényl β-[diéthyl-1.1′ ferrocényl-3] propionamide ($C_{23}H_{26}O_3N_2Fe$), F 90°.

Voie B. — L'aldéhyde 9, condensé sur l'acide malonique dans la pyridine, conduit d'abord à l'acide β-[diéthyl-1.1′ ferrocényl-3] acrylique, 13, ($C_{17}H_{20}O_2Fe$), F 66-68°.

Cet acide est hydrogéné en présence de nickel Raney en 12. L'identification finale des deux acides 12 obtenus par les voies A et B se fait au stade de l'amide 14.

Les transformations (A) et (B) ne peuvent entraîner de transpositions et l'aldéhyde 9 doit donc présenter la même structure que la cétone 3.

Cet ensemble constitue le premier exemple d'application de la méthode générale d'identification des isomères polysubstitués du ferrocène dont nous avons donné le principe [2]. Cette méthode a d'ailleurs fait l'objet

récemment d'une généralisation intéressante dans la série du méthyl-cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle [4].

Nous publierons ultérieurement les détails expérimentaux et les propriétés physicochimiques de ces différents composés.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. TIROUFLET, J.-P. MONIN, G. TAINTURIER et R. DABARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 433.

(2) J. TIROUFLET, G. TAINTURIER et R. DABARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2403.

(3) D. W. HALL et J. H. RICHARDS, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 1549.

(4) E. CUINGNET et M. ADALBERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3053.

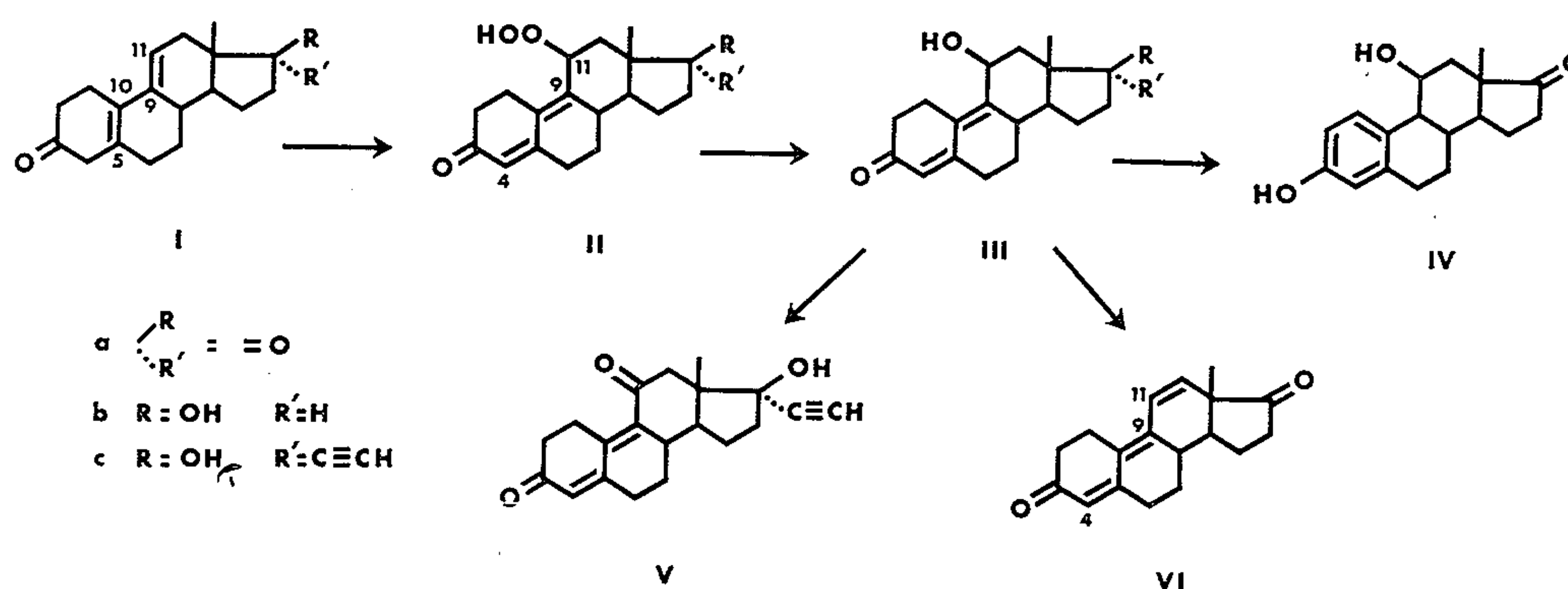
(Laboratoire de Chimie organique générale,
Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'autoxydation d'une structure stéroïde diinsaturée en 5 (10)-9 (11). Ses incidences pratiques.* Note (*) de MM. **Robert Joly, Julien Warnant, Jean Jolly** et **Jean Mathieu**, présentée par M. Léon Velluz.

Dans une série de travaux antérieurs, en 1957 et 1960 nous avions indiqué l'accès à plusieurs bis-hydroperoxydes géminés sur les positions 3, 20 [(1), (2)] et 17 (2) du noyau stéroïde, par action du perhydrol sur les cétostéroïdes correspondants. Nous avions également décrit divers méthoxy-hydroperoxydes en 17 et 20, obtenus par ozonolyse en méthanol de dérivés insaturés (3). En dehors de leur intérêt propre, certains de ces composés peroxydiques pouvaient conduire à des structures D-lactoniques (4).

Dans la présente Note, nous rendons compte d'un hydroperoxyde 11β obtenu par autoxydation d'un dérivé diénique 5 (10)-9 (11) antérieurement préparé dans notre laboratoire [(5), (6), (7)]. Ce principe de réaction résout de façon satisfaisante, semble-t-il, le problème de l'élaboration synthétique, en série 19-nor, des dérivés 11β-hydroxylés. Un tel accès demeurait à la vérité difficile par les méthodes antérieurement décrites : d'une part, la fixation des éléments d'un acide hypohaleux imposait l'élimination ultérieure de l'halogène en 9 α, d'autre part, l'action du diborane, suivie de l'oxydation au perhydrol en milieu alcalin, fournissait le dérivé 11α hydroxylé (8) et, dans le cas particulier des structures comportant une insaturation en 5 (10), la réaction ne s'effectuait qu'avec un rendement médiocre (9).

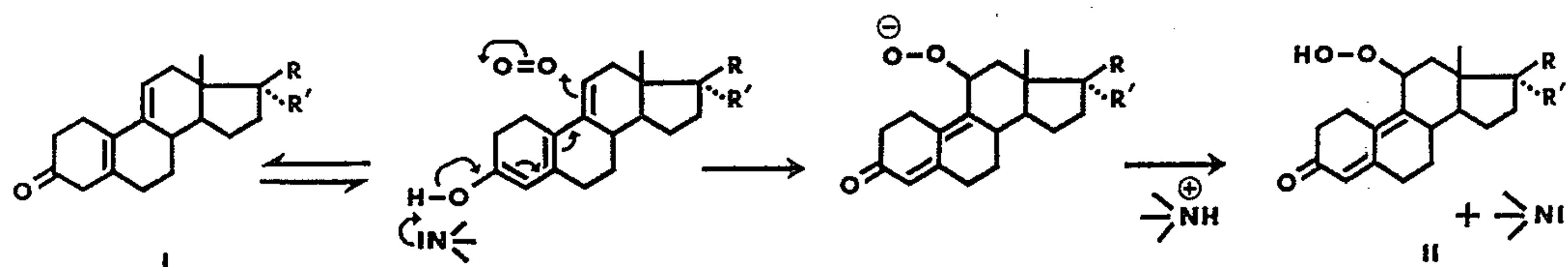
1. Ainsi, nous avons observé que l'autoxydation d'un 3-cétostéroïde diénique en 5 (10)-9 (11) (I) conduit avec un excellent rendement à un dérivé auquel nous pouvions attribuer la structure du 11β-hydroperoxyde 4.9-diinsaturé (II). Le mode opératoire est simple.



La 19-nor-androsta 5 (10), 9 (11)-diène 3.17-dione (I *a*) (5) est dissoute dans 10 vol d'éthanol absolu contenant 1 ‰ de triéthylamine. Après barbotage d'oxygène pendant 4 h, sous agitation, à la température ordinaire,

l'hydroperoxyde (II *a*) [F 225-230°; $[\alpha]_D + 113°$ (0,5 % en chloroforme)] est séparé avec un rendement de 89 %. La réduction de cet hydroperoxyde par l'iodure de sodium, qu'on sait respecter la liaison carbone-oxygène, ou plus facilement encore par le triphosphite de méthyle, fournit le dérivé 11β-hydroxylé (III *a*) [F 178-179°; $[\alpha]_D + 84°$ (0,5 % en chloroforme)]. Enfin, l'action de l'hydroxyde de palladium sur ce dernier produit entraîne l'aromatisation du cycle A; elle conduit à la 11β-hydroxy estrone (IV), de structure bien connue [10]. Nous avons établi par ailleurs la position des doubles liaisons en 4 et 9 (10) à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire : mesurés en diméthylformamide, ces spectres montrent à $\tau = 4,25$ le pic caractéristique d'un seul proton vinylique. On a également noté à 293 mμ dans le spectre ultraviolet le maximum prévu d'absorption qui correspond à une cétone diinsaturée conjuguée ($\varepsilon = 19\,930$ en éthanol).

La formation d'hydroperoxydes à partir de structures cétoniques β, γ-insaturées avait été également décrite, sur l'exemple de la 5-cholestène 3-one [11] et de la 17 β-hydroxy 19-nor 5 (10)-androstène 3-one [12], par autoxydation en présence de peroxyde de benzoyle ou par voie photochimique. Les faits exposés ici conduisent à admettre que la peroxydation de la position terminale d'un système cétonique diinsaturé s'effectue à la vérité en l'absence de lumière ou d'initiateurs radicaliques et qu'elle peut être accélérée simplement par la présence d'une base aminée. Il s'avère, de surcroît, qu'elle peut conduire selon ce mode à un rendement élevé et assez inhabituel dans ce type de réaction. Il est vraisemblable d'admettre que son mécanisme intermédiaire met en jeu l'énolisation initiale de la cétone en 3 : le départ du proton énolique sous l'influence de la base entraîne le déplacement des doublets libres en 3, en 5 (10) et 9 (11), ce qui laisse prévoir en 11 la formation d'un anion peroxydique fixant un proton aux dépens du cation aminé, suivant le schéma ci-contre.



2. Au cours de nos essais, la peroxydation suivie de la réduction en hydroxyle 11 β fut également effectuée sur les dérivés 17β-hydroxylé (I *b*) et 17 β-hydroxy 17 α-éthynylé (I *c*). Les produits 11 β-hydroperoxydés suivants ont été obtenus :

(II *b*) F 202-207°, $[\alpha]_D + 61°$ (0,5 % en diméthylformamide);

(II *c*) F 172°, $[\alpha]_D - 18°$ (0,2 % en méthanol);

et les produits 11 β, 17 β-dihydroxylés :

(III *b*) F 180 et 192°, $[\alpha]_D + 41°$ (0,5 % en diméthylformamide);

(III *c*) F 173-174°, $[\alpha]_D - 41°$ (0,5 % en méthanol).

L'oxydation chromique du produit (III *c*) a fourni le 11-cétostéroïde correspondant (V) [F 220°; $[\alpha]_D$ — 144° (0,5 % en méthanol)]. Par ailleurs, une déshydratation en acide sulfurique concentré de la 4.9-diène 3.17-dione (III *a*) a autorisé le passage à la dicétone triéthylénique conjuguée en 4.9.11 (VI) [F 140°; $[\alpha]_D$ + 220° (0,5 % en chloroforme)].

Nous avons pu de la sorte parvenir, par une voie abrégée, à la structure triénique 4.9.11 dont nous avions déjà fourni l'accès et décrit l'intérêt physiologique [13].

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. Warnant, R. Joly, J. Mathieu et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 331.

(2) L. Velluz, G. Amiard, J. Martel et J. Warnant, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 879.

(3) L. Velluz, G. Muller, J. Mathieu et A. Poittevin, *Tetrahedron*,9, 1960, p. 145.

(4) L. Velluz, G. Amiard, J. Martel et J. Warnant, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1937.

(5) La déconjugaison d'un 3-cétostéroïde 4.9-diinsaturé vers les positions 5 [10], 9 [11] s'effectue par formation de l'énamine en 3 suivie d'hydrolyse ménagée (*cf.* U. S. P. 3 033 856 et 3 052 672; *Chem. Abstr.*, 57, 1962, p. 11270 et 16702). Depuis, une autre voie d'accès a été décrite par J. J. Brown et S. Bernstein (*Steroids*, 1, 1963, p. 113).

(6) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

(7) L. Velluz, G. Nominé, G. Amiard, V. Torelli et J. Cérède, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3086.

(8) M. Nussim et F. Sondheimer, *Chemistry and Industry*, 1960, p. 400.

(9) A. Bowers, J. S. Mills, C. Casas-Campillo et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 361.

(10) B. J. Magerlein et J. A. Hogg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2220.

(11) L. F. Fieser et M. Fieser, *Steroids* (Reinhold Publ. Corp., New York), 1959, p. 235.

(12) E. L. Shapiro, T. Legatt et E. P. Oliveto, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 663.

(13) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 569.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 11 mai 1964.)

Note présentée le 27 avril 1964, de M. *Michel Gueguin*, Étude de la décomposition thermique du dichloro-uranate d'ammonium monoamminé :

Page 4776, 3ᵉ et 4ᵉ lignes du sommaire, *au lieu de* $(NH_2)^2U_2O_5Cl_4$, $H(NH)_4U_2O_5Cl_4$, $(NH_3)U_2O_5Cl_4$, *lire* $(NH_4)_2U_2O_5Cl_4$, $H(NH_4)U_2O_5Cl_4$, $(NH_4)U_2O_5Cl_3$.

MINÉRALOGIE. — *Similitude entre la merrillite des météorites et la whitlockite.* Note (*) de Mme **Mireille Christophe-Michel-Lévy**, présentée par M. Jean Wyart.

Les diagrammes de rayons X de poudre de trois échantillons de merrillite coïncident avec ceux de la whitlockite, forme naturelle du phosphate tricalcique β.

Merrill a décrit en 1915, puis en 1917 ([1]), un phosphate de calcium trouvé dans les météorites pierreuses en très petite quantité et qu'il pensait voisin de la francolite. Wherry ([2]) suppose qu'il s'agit d'un pyrophosphate de calcium et le nomme *merrillite*. Shannon et Larsen en 1925 analysent 70 mg de merrillite de la météorite New Concord (où ils trouvent aussi de la chlorapatite), dosent le sodium et lui donnent pour formule $3CaO.Na_2O.P_2O_5$. Mason (1962) ([4]) ne considère pas cette analyse comme définitive et suppose que le minéral doit être très voisin de la dehrnite, isostructurale de l'apatite. Il remarque d'ailleurs que la merrillite n'a été vraiment identifiée que dans trois météorites, et qu'on ne connaît pas son diagramme de rayons X.

Nous avons essayé de combler cette lacune et nous avons effectué des diagrammes de rayons X de poudre sur des plages de phosphate prélevées de plaques minces de météorites, puis écrasées entre deux lames de verre et montées sur chambre de Debye-Scherrer. Nous avons pu effectuer ces prélèvements sur des plaques minces de la collection du Muséum National d'Histoire naturelle des météorites suivantes, toutes chondrites à olivine et bronzite ou hypersthène, choisies pour la dimension des plages (de 100 à 300 μ) et pour leur situation en bordure de la préparation afin de ne pas détériorer les plaques de matériaux si rares :

1. Monte das Fortes, chondrite à bronzite, merrillite signalée par Mme Jérémine ([5]). La poudre, après diagramme de rayons X, a été attaquée par une goutte de HCl dilué; après évaporation lente, on a pu observer quelques petits cubes de NaCl.

2. New Concord, chondrite à hypersthène, veinée. La plage était de très petite dimension, mais il s'agit de la météorite dont la merrillite a été analysée par Shannon et Larsen.

3. Utrecht, chondrite à hypersthène, globulaire, veinée; légères variations d'indice de réfraction dans la plage examinée.

4. Forsyth, chondrite à hypersthène, veinée. Les clivages du phosphate, à 60° environ, sont visibles.

Les diagrammes de rayons X de trois de ces échantillons concordent de façon très satisfaisante avec celui de la whitlockite $Ca_3(PO_4)_2$ décrite par Frondel.

Celui d'Utrecht comporte en supplément la raie la plus intense de l'apatite, ce qui explique les variations d'indice de réfraction observées.

Par contre, celui de Forsyth est un beau diagramme d'apatite dont les paramètres sont $a = 9{,}64$, $c = 6{,}83$ Å. Nous indiquons dans le tableau suivant les distances réticulaires de la merrillite de Monte das Fortes (I), de New Concord (II) et reproduisons pour comparaison celles de whitlockite de North Groton publiée par Frondel (III) ([6]) et de Sebdou trouvée par Bannister ([7]) (IV, fiche A. S. T. M.).

	I.	II.		III.		IV.
i.	*d.*	*d.*	*i.*	*d.*	*i.*	*d.*
			2......	8,03		
f......	6,5	6,5	2......	6,55		
m.....	5,2	5,2	5......	5,24	8......	5,2
tf......	4,3	–				
tf......	4,08	–	4......	4,07		
mf.....	3,41	3,46	7......	3,45	5......	3,43
tf......	3,33	3,35	1......	3,35		
ai.....	3,18	3,20	9......	3,21	7......	3,17
f......	2,98	–	1......	3,02		
i......	2,85	2,87	10.....	2,88	10.....	2,85
tf......	2,73	2,74	3......	2,75		
			1......	2,68		
ai.....	2,585	2,59	9......	2,60	7......	2,59
tf......	2,533	2,55				
tf......	2,492	2,51	2......	2,52	...	....
tf dif...	2,381	–	2......	2,41	2......	2,39
tf......	2,241	–	2......	2,25	2......	2,24
f......	2,182	2,186	2......	2,19		
f......	2,145	2,156	2......	2,16	2......	2,15
tf dif...	2,06	–	1......	2,07	2......	2,05
			2......	2,04		
tf......	2,012	–	1......	2,00	2......	2,01
m.....	1,916	1,921	6......	1,93	6......	1,92
m.....	1,881	1,885	5......	1,88		
m.....	1,871	1,871			6......	1,86
....	.....	.....	....	....	....	....
m.....	1,709	1,718	7......	1,72	10.....	1,71
....	.....	.....	....	....	....	....
m.....	1,538	1,542	5......	1,55	6......	1,54

tf, très faible; f, faible; m, moyen; ai, assez intense; i, intense; rayonnement $K_\alpha Cu$; les raies à 4,3 et 2,55 apparaissent sur le phosphate tricalcique β artificiel.

Frondel avait d'ailleurs pensé à cette similitude possible, mais le diagramme de rayons X de la merrillite de la météorite Waconda était différent à la fois de la whitlockite et de l'apatite; nous avons examiné une plaque de la météorite Waconda où le phosphate est en si faible quantité qu'il ne nous aurait pas été possible d'obtenir un diagramme de rayons X pur.

Notons que Fisher ([8]) a obtenu une whitlockite sodique (contenant également Al et F) par chauffage de morinite à 835°.

Les propriétés optiques de la merrillite correspondent à celles de la whitlockite, minéral uniaxe, négatif.

	Merrillite.	Whitlockite. North Groton.	Whitlockite. Sebdou.	β $Ca_3(PO_4)_2$.
n_ω	1,623	1,629	-	1,622
n	-	-	1,616	-
n_ε	1,620	1,626	-	1,620

Considérée d'abord comme biaxe, peut-être positive, sans qu'il ait été possible d'obtenir une figure de lumière convergente nette dans ce matériel si peu biréfringent, Shannon et Larsen trouvèrent que la merrillite était bien uniaxe, négative. La whitlockite contient de petites quantités d'ions étrangers tels que Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn et un peu d'eau, ce qui peut faire varier légèrement les indices de réfraction d'un échantillon à l'autre; la merrillite paraît avoir des indices de réfraction remarquablement constants [mesures de Shannon et Larsen sur New Concord, Allegan, Waconda; de Kvasha sur Zavetnoe (9)].

Nous n'avons pas rencontré la merrillite dans des chondres, mais elle remplit des interstices entre les grains d'olivine, de pyroxène, éventuellement de feldspath, assez souvent en bordure de grains métalliques, sans jamais avoir de formes propres; l'apatite se présente exactement de la même façon, ce qui prête à confusion. Il semble que ces phosphates aient cristallisé en dernier lieu, contrairement à l'apatite de la plupart des roches terrestres ignées. Le phosphate tricalcique β cristallisant au-dessus de 700°, la présence de cette forme très voisine dans la phase finale de cristallisation de certaines chondrites peut apporter un élément intéressant pour la compréhension de l'histoire thermique de ces météorites.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) G. P. MERRILL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1, 1915, p. 302; *Amer. J. Sc.*, 193, 1917, p. 322-324.
(2) E. T. WHERRY, *Amer. Miner.*, 2, 1917, p. 119.
(3) E. V. SHANNON et E. S. LARSEN, *Amer. J. Sc.*, 209, 1925, p. 250-260.
(4) B. MASON, *Researches on meteorites*, 1962, p. 145-163.
(5) E. JÉRÉMINE, *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 1954, 24 pages.
(6) C. FRONDEL, *Amer. Miner.*, 26, 1941, p. 145-152 et 28, 1943, p. 215-232.
(7) F. A. BANNISTER, *Miner. Mag.*, 28, 1947, p. 29-30.
(8) D. J. FISHER, *Amer. Miner.*, 45, 1960, p. 645-666.
(9) KVASHA, *Meteoritica*, 14, 1956, p. 75-86.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Répartition du métamorphisme dans les zones bétiques orientales sur la transversale de Lorca-Aguilas (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **François Fernex**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les Cordillères bétiques, le métamorphisme a touché la plus grande partie des terrains des zones internes, alors que son effet est inconnu dans les zones externes. Les unités internes sont de bas en haut : les Névado-Filabrides (Sierra Nevada et Mischungszone), les Alpujarrides, le Bétique de Malaga. Entre ces domaines s'intercalent des unités à caractères intermédiaires : en particulier, les deux unités de la Peña Rubia ([2]), considérées par P. Fallot comme un complexe malagais inférieur, ont certains traits évoquant déjà le domaine alpujarride, surtout au Permo-Trias et au Trias. De même l'unité de Perdiz-Agujero [ou « de Almagro » ([3])] me paraît intermédiaire entre Alpujarrides et Névado-Filabrides.

Dans l'ensemble de la transversale de Lorca, objet de mes recherches, *l'intensité du métamorphisme croît assez progressivement quand on passe des domaines supérieurs aux domaines inférieurs.*

Le Bétique de Malaga s. s. (supérieur), y compris son Paléozoïque (essentiellement Dévono-Carbonifère, mais probablement aussi Gothlandien), n'est pratiquement pas touché par le métamorphisme.

Le complexe de la Peña Rubia l'est, par contre, très légèrement : la séricite et la chlorite se développent assez régulièrement, surtout dans le Paléozoïque.

Le Trias moyen-supérieur calcaréo-dolomitique alpujarride est généralement recristallisé et contient des lits de marnes chlorito-sériciteuses. La série permo-werfénienne, la série des « phyllites » et quartzites, appartient à l'épizone supérieure. Les micaschistes paléozoïques alpujarrides s'étagent entre l'épizone inférieure et la mésozone supérieure (amphiboles allongées et petits grenats).

Le métamorphisme des terrains névado-filabrides affleurant sur cette transversale est plus irrégulier, mais il se situe principalement dans la mésozone.

En examinant les choses plus en détail, on constate cependant certains troubles dans la progression du métamorphisme de haut en bas. Les anomalies sont multiples. Considérons les principales, en nous rapportant au schéma structural que j'ai présenté en 1963 ([4]).

Les anomalies des Névado-Filabrides. — En 1963, j'ai pu démontrer ([5]) que le complexe névado-filabride de la Sierra Almenara (appartenant principalement à la Mischungszone) est constitué d'au moins deux unités structurales superposées. Cette constatation résultait, en partie, du fait qu'une série de la mésozone inférieure (Mischungszone supérieure ou II), comprenant des termes à biotite et grenats, repose sur une série profonde

appartenant au sommet de la mésozone et à la base de l'épizone (Mischungszone inférieure ou I).

Il existe, en outre, des masses d'amphibolites (ou prasinites) dont la paragenèse comprend la biotite et la hornblende et pourrait évoquer un métamorphisme mésozonal. Je vois dans ces roches d'anciennes laves basiques surmontant stratigraphiquement le Mésozoïque (Trias) de l'unité inférieure, qui est affecté, lui, par un métamorphisme moins intense. L'anomalie n'est qu'une apparence si l'on se souvient qu'une paragenèse identique à celle de ces amphibolites a été trouvée dans des orthoamphibolites d'autres chaînes où elles sont indiscutablement épizonales.

Considérons enfin le phénomène tardif d'albitisation (albite de basse température) et de chloritisation. Bien qu'augmentant assez progressivement de haut en bas, il n'est pas marqué par un front net. Il se répartit assez irrégulièrement dans les séries, essentiellement dans les micaschistes plus ou moins quartzitiques de la Mischungszone inférieure, et davantage au Nord qu'au Sud de la Sierra Almenara.

Je ne mentionne que pour mémoire le métamorphisme au contact de diabases favorisant le développement d'albite-oligoclase et d'une poussière de tourmaline, ainsi que le développement d'albite au voisinage des ortho-amphibolites qui doit procéder d'une mobilisation tardive plutôt que d'un véritable métamorphisme de contact.

Le métamorphisme des schistes du Lomo de Bas-Almagrera. — Tectoniquement, les schistes noirs côtiers ne peuvent se raccorder qu'aux Névado-Filabrides, et correspondraient essentiellement aux micaschistes noirs de la Sierra Nevada. En allant du Nord vers le Sud, on observe une très nette et rapide diminution du métamorphisme, qui ne semble pas seulement être due au fait qu'on monte dans la série stratigraphique.

Le métamorphisme des Alpujarrides. — D'une manière générale les terrains alpujarrides relativement anciens sont plus métamorphiques que les terrains plus récents. Or, le domaine alpujarride de notre transversale est formé de plusieurs unités (ou grands plis couchés) où le Paléozoïque peut, à l'occasion, surmonter le Trias. Ces nappes ou plis couchés alpujarrides (dont l'ampleur de chevauchement varie latéralement) sont antérieurs (ou tout au plus synchrones) à la mise en place des nappes de la Peña Rubia et de Malaga (très probablement essentiellement avant le Miocène). A mes yeux, ils ne correspondent pas à une tectonique tardive (au moins le pli de la Jara). Comme le Paléozoïque chevauchant alpujarride y est plus métamorphique que le Permo-Werfénien, lui-même plus touché que le Trias sous-jacent, il en découle que le métamorphisme des Alpujarrides est, sur cette transversale, antérieur à une phase majeure de la tectonique tangentielle.

La schistosité. — En considérant les problèmes du métamorphisme, on doit tenir compte non seulement des évolutions de la paragenèse, mais aussi de celles de la schistosité et de certaines fractures de tensions connexes.

Elles procèdent tout autant de l'adaptation des roches primitives à une série de contraintes successives physicochimiques.

Les problèmes posés par la schistosité et les orientations préférentielles ont retenu l'attention de nombreux géologues. On doit à P. Fourmarier une systématique de la schistosité ([6]). La classification évolutive qu'il propose, qu'on peut compléter par celle, correspondante, de F. Turner ([7]), a le grand avantage de ne pas préjuger de l'origine de la schistosité, origine pouvant être multiple. En particulier, la formation d'une schistosité simple ne résulterait pas nécessairement de « mouvements constitutionnels directs »; celle de microplis, pas obligatoirement de plusieurs « phases successives de schistosités obliques les unes par rapport aux autres »; enfin, le désordre apparent (en particulier ceux des phases tardives) ne serait pas nécessairement en relation avec une phase statique.

Ainsi appliquée, cette classification permet de suivre l'évolution de la schistosité des unités supérieures aux inférieures, comme corrolaire exact de l'évolution de la paragenèse.

Le « clivage schisteux de fracture » s'applique essentiellement aux complexes malagais inférieurs et de la Peña Rubia; le « clivage de flux » au domaine alpujarride; la foliation aux Névado-Filabrides. Les microplis dont on trouve des traces dans les domaines supérieurs, se développent de plus en plus lorsque le métamorphisme croît. Aucun terrain affleurant sur la transversale de Lorca n'atteint la zone des gneiss.

L'évolution de la cristallinité des roches est à peu près parallèle à celle de la schistosité, sauf accidents très locaux dus, en particulier, au dynamométamorphisme et à la croissance en phénoblastes lors de la phase tardive d'albitisation. Par suite de la recristallisation métamorphique, la granulométrie des séries gréseuses s'affine de plus en plus, par décomposition progressive des grains détritiques, en descendant de la zone de schistosité de fracture à celle de flux.

Quelques remarques s'imposent à la suite des observations effectuées sur cette transversale.

a. La plupart des roches des zones « internes » ont subi plusieurs phases de métamorphisme (sans parler de l'albitisation tardive). Si les phases les plus anciennes qu'on peut reconnaître paraissent généralement plus intenses que les phases plus récentes, ce n'est toutefois pas toujours le cas.

b. L'orientation minéralogique principale des minéraux des phases primitives serait sensiblement parallèle à la stratification.

c. Aucune saute brutale de métamorphisme (qui témoignerait d'un métamorphisme anté-alpin) n'a pu être démontrée à l'intérieur des séries de telle ou telle unité.

d. Au contraire, l'étude microtectonique, qui confirme l'existence des superpositions tectoniques anormales, tend à montrer que tant les mica-

schistes paléozoïques alpujarrides que les schistes noirs de la Sierra Nevada correspondent au substratum normal et continu des séries permo-triasiques. L'attribution de ces micaschistes au Paléozoïque (essentiellement supérieur) est justifiée.

e. Les mesures de microtectonique mettent en évidence l'existence d'une tectonique transversale se surimposant à la tectonique de nappes.

f. A part la phase d'albitisation, l'essentiel du métamorphisme est antérieur à la mise en place de la Mischungszone supérieure, de celle des terrains alpujarrides dans la zone du Ramonete-Tebar, et de la formation du pli couché de la Jara (lui-même antérieur à l'arrivée de la nappe de Malaga). Par contre, à la Sierra de Enmedio, un léger métamorphisme à séricite orientée semble en relation avec une involution postérieure à l'arrivée de la nappe alpujarride (8).

g. Malgré la mauvaise orientation préférentielle de l'albite tardive, on ne peut guère parler de phase statique, en particulier à cause de la présence d'albite hélicitique. On pourrait tout aussi bien envisager un déplacement progressif des masses rocheuses dans un système de contraintes relativement permanent.

h. Il semble, qu'au cours des âges, la localisation de la zone d'intensité maximale de métamorphisme soit restée relativement fixe lors des charriages et resserrements successifs. Elle longerait le flanc septentrional de la Sierra Almenara. C'est à peu près dans cette région qu'on devrait situer la patrie de la Mischungszone II. On constate aussi que l'albitisation fut plus intense dans cette région qu'ailleurs.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) M. DURAND DELGA, *Geol. Rundschau*, Symp. de Berne, 1963 (sous presse).
(2) F. FERNEX, *Bull. Soc. géol. France*, 10 juin 1963 (sous presse).
(3) O.-J. SIMON, *Geological investigations in the Sierra de Almagro, South-Eastern Spain* (*Thèse*, Amsterdam, 1963, 164 pages).
(4) F. FERNEX, *Geol. Mijnb.*, Symp. d'Amsterdam, 1963 (sous presse).
(5) F. FERNEX, *Arch. Sc.*, Genève, 5, 16/1, 1963, p. 63-85.
(6) P. FOURMARIER, *Livre mémoire P. Fallot*, 1, 1960-1962, p. 57-82.
(7) F. TURNER, *Geol. Soc. America*, M. 30, 1948.
(8) F. FERNEX, *Arch. Sc. Genève*, 5, 15/2, 1962, p. 363-373.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne et Laboratoire de Géologie du Collège de France.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur le contrôle lithologique et structural du granite de Guitiriz (Lugo, Espagne).* Note (*) de M. **Raymond Capdevilla**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La région centre-ouest de la province de Lugo (Nord-Ouest de l'Espagne) est constituée par des terrains d'âge Infracambrien à Silurien supérieur formant un grand anticlinal au cœur duquel apparaît le granite de Guitiriz [1]. Aucune étude n'a encore été consacrée à ce massif de granite et sur les cartes géologiques récentes [2] il est confondu avec le granite de Hombreiro, alors qu'en réalité il est séparé de ce dernier par une étroite bande de Cambro-Silurien légèrement métamorphique. Il constitue un batholite elliptique, bien individualisé, de 40 km de long sur 11,5 km de large et 345 km² de surface, concordant dans l'ensemble avec les terrains encaissants. Il s'agit d'un granite alcalin à microcline quadrillé et deux micas, généralement à gros grain, parfois porphyroïde, qui présente souvent une texture orientée.

L'intérêt présenté par ce granite réside principalement dans le contrôle étroit qu'exercent sur lui des facteurs lithologiques et structuraux; c'est ainsi qu'il apparaît dans une formation porphyroïde suivant l'axe d'un anticlinal arqué qui participe à la virgation Asturo-Galicienne, précisément à l'endroit où celle-ci présente son rayon le plus court.

Nous étudierons successivement l'anticlinal de Guitiriz, le contrôle lithologique et le contrôle structural exercés sur le granite.

L'anticlinal de Guitiriz. — C'est un grand anticlinal arqué, convexe vers l'Ouest, son axe de direction Nord-Sud au centre s'incurve vers le Nord - Nord-Est au Nord et vers le Sud - Sud-Est au Sud; il est dissymétrique avec un fort déversement vers l'Est. Les terrains plissés comprennent de bas en haut : une formation porphyroïde complexe, souvent stratifiée, renfermant des roches arkosiques, des tufs rhyolitiques et quelques intercalations de schistes et de quartzites; elle est estimée infracambrienne [1]; au-dessus vient une série schisto-gréseuse d'âge Cambro-Silurien dont les termes supérieurs atteignent le Ludlow [1] et dont la puissance doit avoisiner 1500 m dans la région étudiée. Plusieurs phases tectoniques ont affecté la région de Guitiriz.

La phase majeure, responsable de la formation de l'anticlinal de Guitiriz, semble être, par comparaison avec les Asturies, une phase Sudète; en outre, on observe une phase postérieure de serrage, de direction voisine de la précédente et qui a développé des plis à plan axial vertical.

Le contrôle lithologique. — Il existe, sur le terrain, une étroite relation entre le granite et les roches arkosiques et rhyolitiques de la formation porphyroïde.

Tout d'abord le granite se développe au sein de la série porphyroïde, puisque dans toutes les parties du massif on trouve des enclaves, souvent peu transformées, dans lesquelles on reconnaît avec évidence des restes de la formation porphyroïde.

Ensuite, les rares bancs quartzitiques de la formation porphyroïde peuvent se suivre longuement au sein du massif sans modifications notables.

Enfin, le granite ne se développe jamais dans les sédiments supérieurs à la formation porphyroïde. Très souvent le front de granitisation arrive au niveau du contact entre porphyroïde et schistes et quartzites cambriens, mais jamais il ne dépasse ce contact, les sédiments alumineux cambriens n'étant affectés que par un simple métamorphisme marqué par l'apparition de chiastolites.

D'autres observations portent sur les transformations observées à la bordure du granite. Lorsque le front de granitisation s'arrête au sein de la formation porphyroïde, le contact du granite avec son encaissement est progressif et la bordure du massif est réalisée par une alternance de bancs de granite orienté, gneissique et de porphyroïde plus ou moins transformée dont le pendage et la direction correspondent en général à ceux de la schistosité subverticale développée au cours de la phase de serrage. Par contre lorsque le front de granitisation atteint le toit de la porphyroïde la bordure du massif est nette et concordante.

D'après les observations de terrain le granite de Guitiriz se développe donc dans la formation porphyroïde, surtout dans les parties arkosiques et rhyolitiques et uniquement dans cette formation.

Le contrôle structural. — Le granite étudié apparaît, comme nous l'avons dit, dans l'axe de l'anticlinal de Guitiriz, dans la partie où l'anticlinal est orienté Nord-Sud et plus précisément à l'endroit où la virgation Asturo-Galicienne semble présenter son rayon le plus court. Les structures planaires du granite, marquées par la disposition orientée des minéraux, surtout des micas, de direction Nord-Sud et de pendage proche de la verticale, sont parallèles à la schistosité développée dans cette région au cours de la phase de serrage. Au sein du granite les enclaves sont disposées suivant les mêmes orientations, aucun basculement n'a pu être mis en évidence. Tout ceci nous amène à penser que le granite de Guitiriz s'est formé au cours d'une ou des phases tectoniques responsables de la virgation Asturo-Galicienne et de l'anticlinal de Guitiriz, probablement au cours d'une phase de serrage postérieure à la phase majeure de plissement.

Conclusion. — Le massif de granite gneissique à deux micas de Guitiriz semble étroitement contrôlé par des facteurs lithologiques et structuraux. L'étude de ce contrôle nous fait penser que le granite s'est formé sur place en se substituant à des roches préexistantes de composition proche de la sienne, au cours d'une phase de serrage postérieure à la phase majeure d'âge Sudète, qui a affecté la région étudiée. Ce granite, très différent des

granites porphyroïdes circonscrits qui seuls jusqu'à présent avaient été décrits dans cette région (3) semble devoir être rattaché au *granite de Lage* de Galice occidentale (4), aux *granites alcalins* du Portugal (5), aux *granites gneissiques* du centre de l'Espagne (6), etc., qui sont considérés en général comme « syntectoniques » et « hercyniens » sans plus de précisions et dont la génèse serait due à des phénomènes de migmatisation, granitisation [(4), (6)] ou de métasomatose (5).

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) I. Parga-Pondal, P. Matte et R. Capdevila, *Introduction à la géologie de l' « Ollo de sapo » : formation porphyroïde antésilurienne du Nord-Ouest de l'Espagne* (*Notas Comunic. Inst. geol. minero Esp.*, 1964) (sous presse).

(2) *Mapa geologico de Espana y Portugal*, 1/1 000 000, Inst. geol. minero Esp., 1955; *Mapa geologico de la Peninsula Iberica, Baleares y Canarias*, 1/2 500 000, Inst. geol. minero Esp., 1963; I. Parga-Pondal, *Mapa petrografico estructural de Galicia*, Inst. geol. minero Esp., 1963.

(3) C. Barrois, *Mém. Soc. Géol. du Nord*, 2, n° 1, 1882.

(4) I. Parga-Pondal, *Notas Comunic. Inst. geol. minero Esp.*, n° 59, 1960, p. 333-358.

(5) C. F. T. de Assunçao, *Estudos ci. ofer. Homenagem Prof. Dr. J. Carrington da Costa*, 1962, p. 225-242.

(6) L. L. Garcia de Figuerola, *C. R. XXIe Session Congres Geol. Inter.* (Copenhagen), Part XIV, 1960, p. 131-137.

(*Faculté des Sciences de Montpellier*; *Géologie générale*.)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Influence du gaz carbonique sur les abaissements de température obtenus par rayonnement du corps noir sur l'espace.* Note (*) de MM. **Félix Trombe, Albert Lê Phat Vinh** et Mme **Madeleine Lê Phat Vinh**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les expériences effectuées en 1962 et au début de 1963 [(1), (2)], montraient qu'on peut obtenir par le rayonnement, à travers des films de polyéthylène, d'une surface « corps noir » sur l'atmosphère et l'espace, des abaissements de température de plus de 30°C, et même, dans des conditions exceptionnelles (ciel très clair, temps très sec), de plus de 36°C.

Un des problèmes posés par de tels résultats est celui de la température la plus basse que peut atteindre un corps radiateur recevant une énergie W de l'atmosphère.

Si l'on ne considère que les échanges terre-atmosphère, le raisonnement de Boutaric (3), repris par G. Ribaud (4), conduit à définir une première limite : le radiateur terrestre ne peut descendre à une température inférieure à la température T_1 telle que $\sigma T_1^4 = W$, le rayonnement résultant $r = \sigma T_1^4 - W$ qu'on mesure étant alors nul.

Mais, comme l'ont souligné récemment H. Gondet, F. Cabannes et l'un de nous (5), les échanges thermiques, grâce au caractère discontinu du spectre d'émission atmosphérique, s'effectuent non seulement entre la terre et l'atmosphère, mais aussi avec l'espace; et c'est la température la plus basse, celle qui correspond aux apports énergétiques de l'espace, qui est, en définitive, la limite dont on pourrait se rapprocher; par exemple (5) :

1° En utilisant des radiateurs terrestres émettant dans les domaines des « fenêtres » de l'atmosphère, et étant réflecteurs ou transparents pour les autres domaines de longueur d'onde;

2° En interposant entre le corps noir radiateur et l'atmosphère des écrans transparents dans les « fenêtres » et absorbants dans les domaines de longueur d'onde où l'atmosphère elle-même émet. On peut ainsi obtenir un *effet de serre négatif* [(1), (2), (5)], permettant au corps noir radiateur de se refroidir au-dessous de la température T_1. Bien entendu, la mesure du rayonnement r dont on déduit la température T_1 s'effectue dans l'air ambiant, à l'extérieur du système rayonnant où se produit l'effet de serre. C'est à un tel effet de serre que nous avions attribué les grandes chutes de température observées en 1962-1963 [(1), (2)].

Les expériences qui se rapportent à ce travail ont permis de modifier efficacement l'appareil à cinq étages décrit précédemment (2). Les étages successifs (*fig.* 1) sont plus profonds, le rapport hauteur/largeur de chaque étage étant compris entre 1/3 et 1/2. Par ailleurs, dans les deux derniers étages, les plus froids, les réflecteurs de l'infrarouge rayonné sont en

verre doré face avant. L'appareil (*fig.* 1) comporte quatre étages radiateurs, 1, 2, 3, 4, entourés de réflecteurs r_1, r_2, r_3, r_4. Dans certains essais chaque étage est recouvert d'un film de polyéthylène de 30 μ, dans d'autres on conserve seulement le film supérieur. Cet appareil peut comporter également un étage supplémentaire plat, radiateur 1', film *a'*, qui ne produit aucun abaissement supplémentaire de la température du radiateur 4, sauf si la cavité est remplie de gaz carbonique.

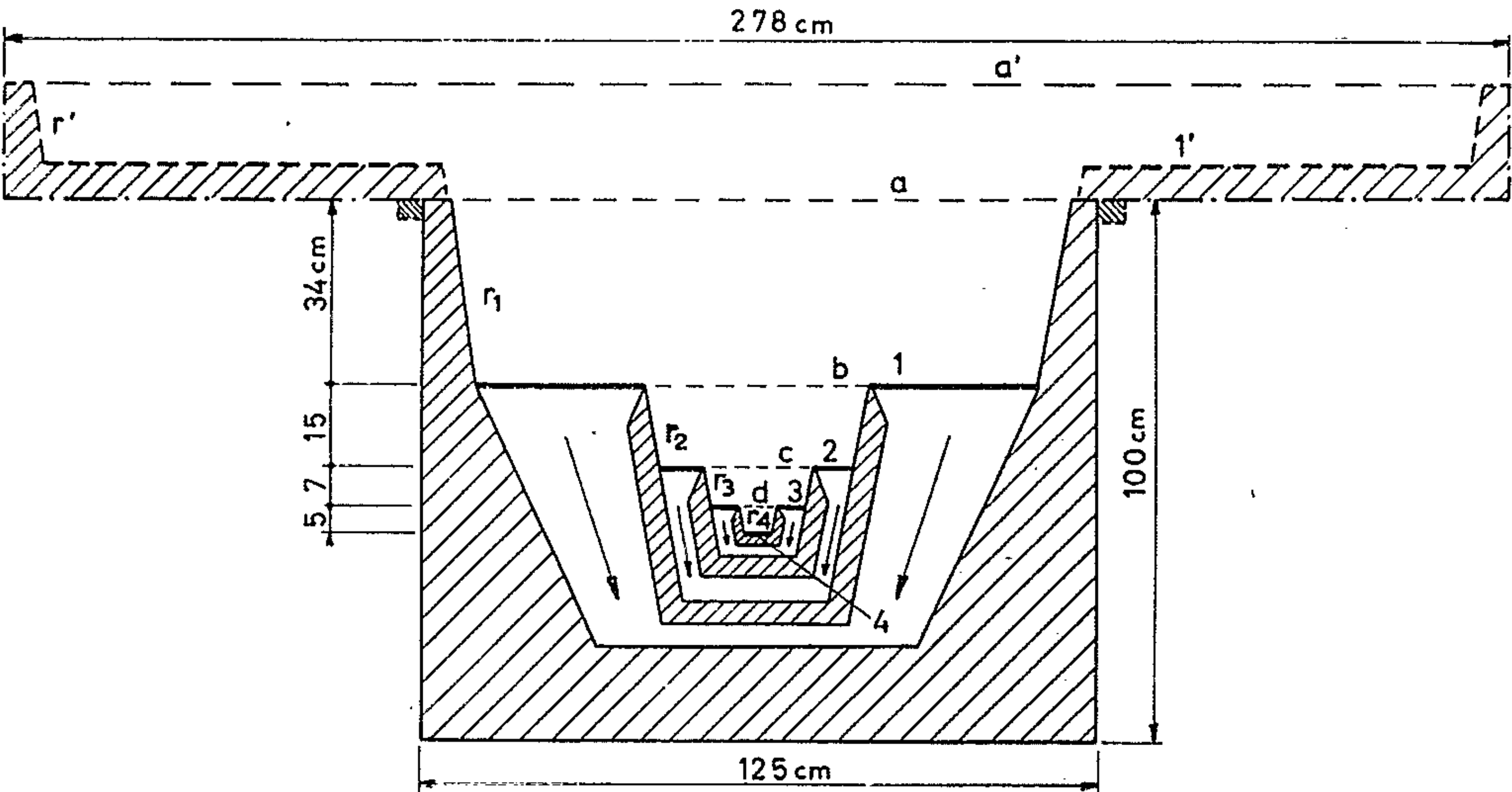


Fig. 1.

Nous avons effectué, avec des appareils du type précédent fonctionnant simultanément, diverses expériences pour tenter de mettre en évidence l'effet de serre négatif, indépendamment de l'intervention d'autres facteurs. L'enlèvement des films inférieurs *b*, *c*, *d* et *a* si l'on utilise l'étage *a'* (*fig.* 1) *produit, dans certains cas, une augmentation de la température* du radiateur 4 (période d'inversion atmosphérique), *mais parfois aussi une légère diminution.*

Date et heure.	Température ambiante.	I. Appareil à cinq étages aluminium. Type début 1963.	II. Appareil à quatre étages dont deux dorés et quatre plastiques.	III. Appareil à quatre étages dont deux dorés et un plastique 30 cm CO_2.
17 *décembre* 1963 :				
21 h..........	−7	−36	−40	−42
22 h..........	−7	−37,5	−41,5	−42
				Introduction du CO_2
23 h..........	−7	−37,5	−41,5	−43
24 h..........	−6	−38	−42	−44
18 *décembre* 1963 :				
1 h..........	−6	−38	−42	−44
2 h..........	−6	−37,5	−41,5	−43,5
2 h 30 mn....	−3	−35	−38	−40
		Nuages		

Le film supérieur, *a* ou *a'*, séparant la cavité de l'air ambiant, joue, par contre, un rôle fondamental, mais nous n'avons pu, jusqu'à présent, dissocier nettement ses multiples rôles (effet de serre, effet de réflexion, barrière pour les échanges par convection). On peut constater seulement, qu'en l'absence de condensations, il se refroidit notablement, 5 à 7°C, en dessous de l'air ambiant. Par ailleurs, l'emploi comparé de gaz transparents de densité et de conductibilité calorifique différentes (air, argon, xénon) donne des températures de radiateurs sensiblement identiques.

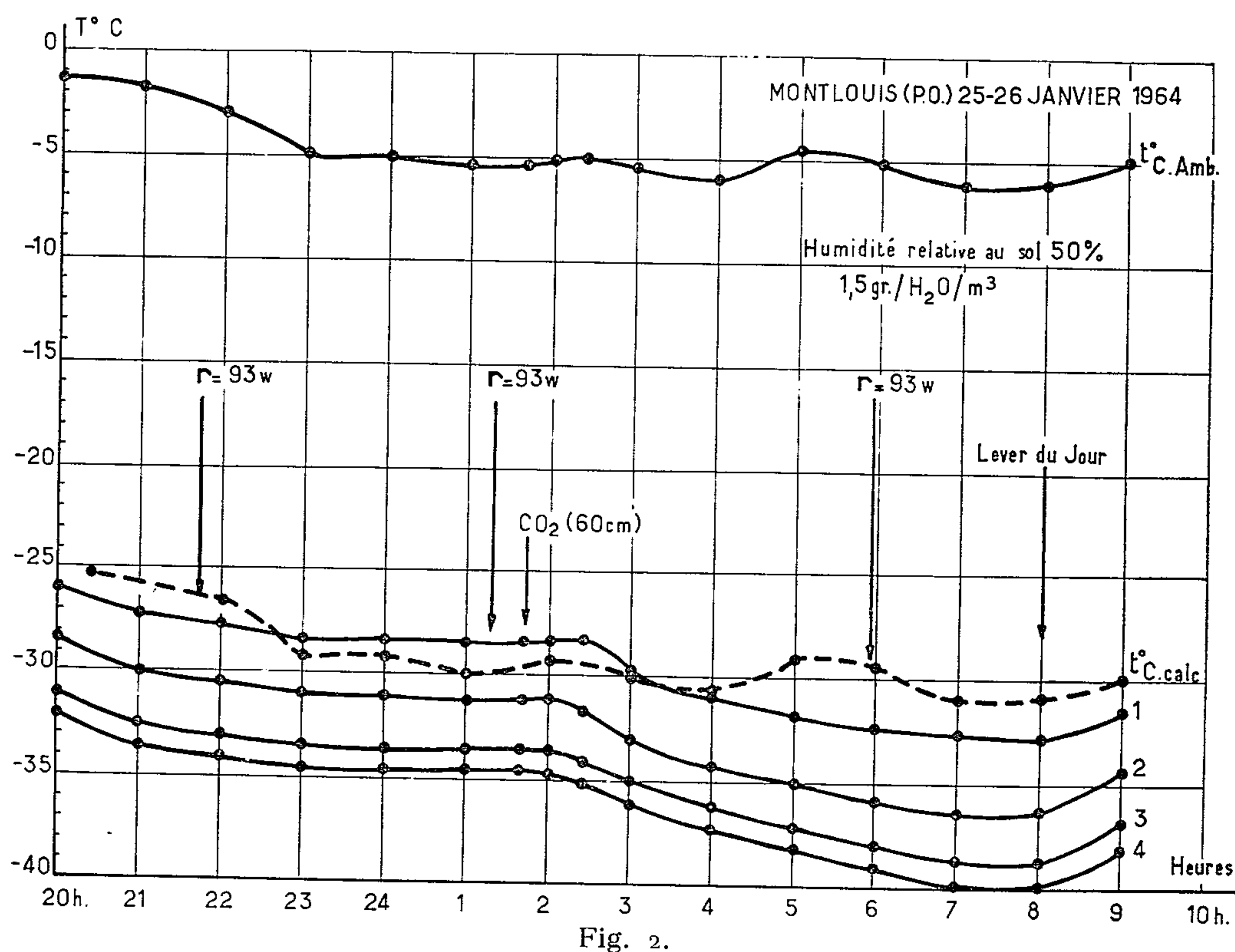


Fig. 2.

Nos expériences avec les films plastiques étant tributaires de facteurs complexes, nous avons tenté de montrer l'existence de l'effet de serre négatif dans des conditions plus simples : en introduisant dans la cavité rayonnante du gaz carbonique pur CO_2 qui présente, de 13,5 à 16 μ, donc en dehors des « fenêtres », d'intenses bandes d'absorption. Le CO_2 de l'atmosphère étant très dilué (3.10^{-4}, en volume), une faible épaisseur de ce gaz pur (moins de 1 m) peut, *a priori*, donner un effet important s'il est, en moyenne, plus froid que la zone atmosphérique émettrice.

L'appareil fonctionne, soit avec quatre étages, 30 cm de CO_2 froid, soit avec un cinquième étage 1', refroidissant le CO_2 plus haut.

Le tableau ci-contre donne les résultats obtenus avec quatre étages par temps moyen, les 17 et 18 décembre 1963. La valeur de *r* était de l'ordre de 110 W et la température calculée de — 36 à — 37°C.

On voit, colonnes I et II, que l'appareil à quatre étages (1963-1964) donne déjà de meilleurs résultats que l'appareil à cinq étages (1962-1963).

Dans la colonne III, apparaît l'intervention du CO_2. *On obtient* — 44°C *et un* Δt_{max} *de* — 38°C. Rappelons qu'on avait obtenu précédemment, dans les mêmes conditions atmosphériques, un Δt de — 32°C environ; le gain total est donc de 6°C, et le décalage avec la température calculée de plus de 7°C.

Dans d'autres essais intervient l'étage 1′ supérieur, pour obtenir le refroidissement d'une plus grande hauteur de CO_2 (60 cm environ). Les résultats obtenus en janvier 1964, malgré un rayonnement moyen médiocre et une humidité assez forte, sont très nets. Nous donnons (*fig.* 2) l'enregistrement du 25 au 26 janvier 1964.

L'intervention du CO_2, introduit lentement, alors que les températures étaient stabilisées, est très marqué sur tous les radiateurs et particulièrement sur les étages 3 et 4 (la température de 1′ n'est pas mesurée).

On peut noter que la température atteinte par le radiateur 4 est de — 40°C alors que la température calculée, pour $r = 93$ W et une température ambiante de — 6°, est de — 31° (courbe en pointillé). L'écart est donc de 9°, et le rôle du CO_2, dans cet écart, de 4 à 5°C.

Nous poursuivrons, en 1964-1965, ces essais avec des épaisseurs de CO_2 plus grandes et, si possible, avec des climats plus secs.

Dès maintenant on peut conclure à l'existence très marquée d'un effet de serre négatif dû au CO_2, et à la possibilité de descendre bien au-dessous de la température calculée à partir de la détermination expérimentale du rayonnement terrestre r.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) F. Trombe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 735.
(2) F. Trombe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2013.
(3) A. Boutaric, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1303.
(4) G. Ribaud, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3395.
(5) F. Trombe, H. Gondet et F. Cabannes, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4819.

IONOSPHÈRE. — *Sur l'interprétation d'échos à grande distance observés sur certains ionogrammes du satellite* Alouette. Note (*) de M. **François du Castel**, transmise par M. Jean Coulomb.

Certains ionogrammes recueillis par les satellite *Alouette* (1962 $\beta\alpha_1$) montrent l'existence de traces particulières, à distance apparente souvent très différente de la trace normale, et occupant en général une bande de fréquences limitée. Un exemple typique, étudié par Muldrew ([1]), est reproduit sur la figure. Muldrew a montré que l'ensemble des distances apparentes des diverses traces formait un système cohérent, si l'on considérait que la propagation avait lieu le long de certaines lignes de forces du champ magnétique terrestre. Si nous sommes d'accord avec lui pour en conclure à une propagation par guidage le long d'un feuillet d'irrégularité d'ionisation alignée sur le champ magnétique, nous proposons une interprétation différente de la sienne sur la nature de ce guidage et, par conséquent, sur les caractéristiques de ce feuillet.

La considération d'autres cas de telles traces, qu'il nous a été permis d'observer sur les ionogrammes rassemblés à la Radio Research Station de Slough (Grande-Bretagne) par le Docteur King, montre que les deux types différents de traces correspondant aux deux ionogrammes de la figure apparaissent assez fréquemment. Nous proposons d'interpréter ces deux types comme provenant du même feuillet. Le premier, occupant une bande de fréquence qui s'étend de la fréquence critique de réflexion f_0 au voisinage du satellite jusqu'à une fréquence f_1, serait dû à une propagation guidée, lorsque le satellite traverse le guide d'onde formé par le feuillet. Le second, occupant une bande qui s'étend d'une fréquence f_2 (supérieure à f_0) jusqu'à une fréquence f_3 (supérieure à f_1), serait dû à une propagation guidée, lorsque le satellite est à l'extérieur du guide.

La connaissance des fréquences limites permet de calculer les caractéristiques du feuillet. Supposons, en effet, un feuillet caractérisé par un accroissement d'ionisation ΔN, par rapport à l'ionisation ambiante N, sur une épaisseur $2h$, le long d'une certaine ligne de force du champ magnétique. Pour que le guidage d'une fréquence f (longueur d'onde λ) ait lieu, il faut que soient réunies deux conditions, qu'il nous a été donné de préciser dans une publication antérieure ([2]). La première est que l'accroissement d'indice de réfraction $\Delta n/n$ soit supérieur à l'influence de la courbure ρ de la ligne de force

$$(1) \qquad \frac{\Delta n}{n} > \frac{h}{\rho}.$$

La seconde est que la relation de cohérence de phase, étudiée par Booker et Walkinshaw ([3]), soit respectée; relation qui peut s'écrire

$$(2) \qquad a\left[\frac{\Delta n}{n}-\frac{h}{\rho}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\Delta n}{n}\rho>\frac{3}{8}\frac{\lambda}{n},$$

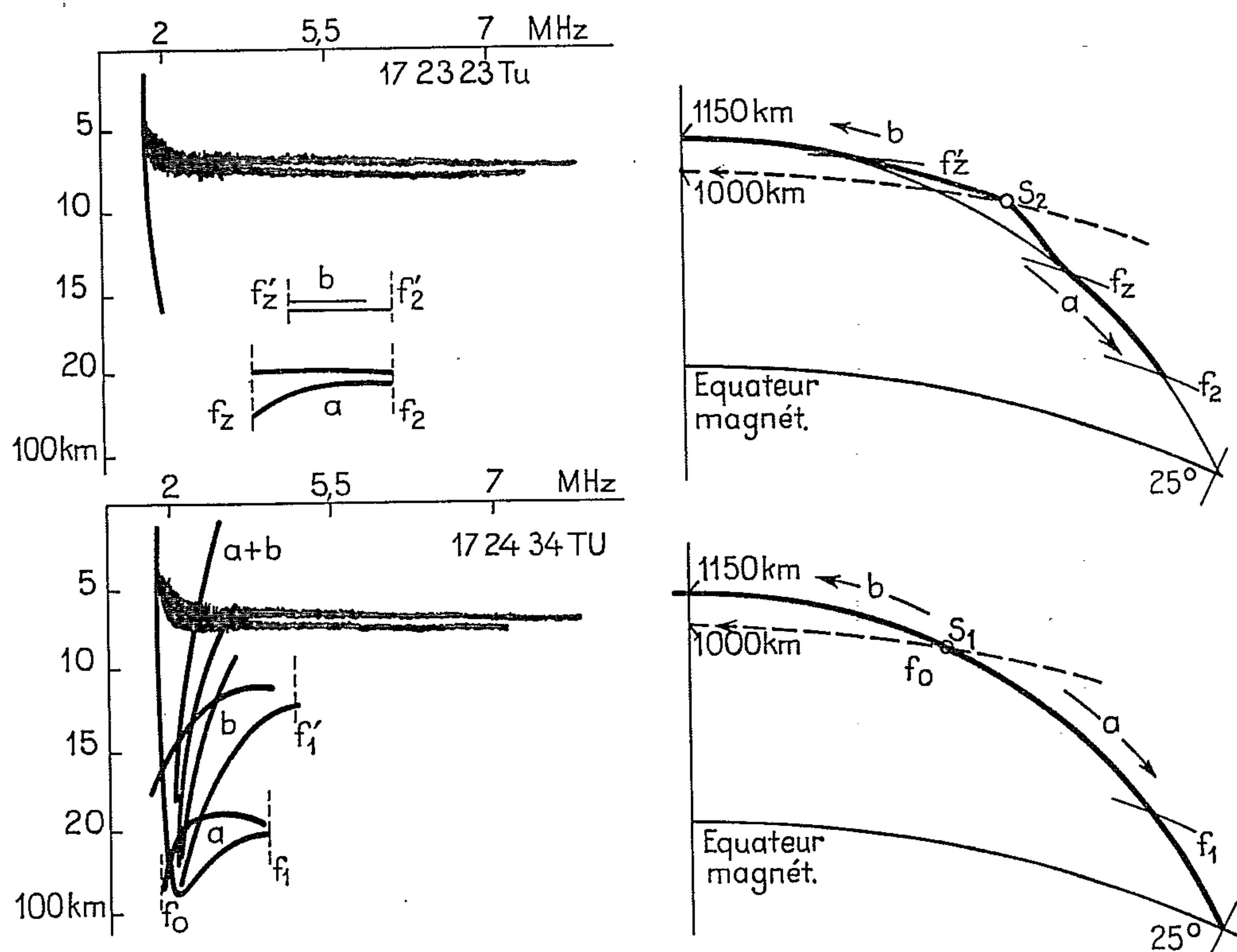
a étant un coefficient numérique égal à 2,5 dans le cas d'une approximation linéaire du profil de l'irrégularité.

On peut utiliser dans ces formules l'expression de l'indice n correspondant à une propagation longitudinale, soit

$$n=\left[1-\frac{f_{\rm N}^2}{f(f\pm f_{\rm H})}\right]^{\frac{1}{2}},$$

avec $f_{\rm H}$ gyrofréquence électronique et $f_{\rm N}$ fréquence de plasma, le signe + ou — correspondant à l'onde ionique ou l'onde électronique. Il en résulte

$$\frac{\Delta n}{n}=-\frac{\Delta \rm N}{2\rm N}\frac{1-n^2}{n^2}.$$



Ionogrammes d'*Alouette* obtenus à Quito (Équateur) le 18 décembre 1962 et positions correspondantes du satellite.

Les fréquences limites données par les formules (1) et (2) se déduisent alors des expressions

$$(1')\qquad \left|\frac{\Delta N}{N h}\right| = 2\,\frac{f^2 \pm f f_H - f_N^2}{\rho f_N^2},$$

$$(2')\qquad \left|\frac{\Delta N}{N}\right| = 2\,c^{\frac{2}{3}}\,(f \pm f_H)^{\frac{2}{3}}\,\frac{(f^2 \pm f f_H - f_N^2)^{\frac{1}{3}}}{a^{\frac{2}{3}}\,\rho^{\frac{2}{3}}\,f_N^2}$$

avec c vitesse de la lumière.

La considération de la variation de ces expressions avec les différents paramètres nous conduit à penser qu'en général c'est la seconde condition qui intervient dans le premier type, où le guidage a lieu à partir du satellite, et la première dans le second type, où le guidage n'a lieu qu'à partir de l'altitude où le rayonnement peut pénétrer dans le guide, les conditions de réfraction conduisant alors à une tangence des rayons et du guide. En introduisant la valeur lue f_1 dans l'expression (2'), les autres paramètres étant pris à l'altitude du satellite (voisine de 1000 km), on en déduit l'amplitude de l'irrégularité $\Delta N/N$. Et en introduisant la valeur lue f_2 dans l'expression (1'), les autres paramètres étant pris à l'altitude de pénétration indiquée par la valeur lue f_3, on en déduit le gradient d'irrégularité $\Delta N/Nh$. Dans l'exemple de la figure, les résultats sont cohérents pour les deux ondes électroniques et ioniques, et conduisent à des caractéristiques de l'irrégularité de l'ordre de $\Delta N/N = 1{,}5\ \%$ et de $h = 7{,}5$ km.

On doit remarquer que nous avons choisi un modèle de feuillet correspondant à un accroissement d'ionisation, qui conduit à un guidage le long de la partie inférieure convexe du feuillet, dû à la courbure de celui-ci. On aurait pu envisager un modèle correspondant à une diminution d'ionisation, qui conduirait à un guidage à l'intérieur du feuillet. Le premier modèle nous paraît plus réaliste, en raison de la plus grande largeur du guide d'onde formé.

D'après les exemples que nous avons pu examiner, le cas d'échos à grande distance qu'il est possible d'attribuer à un guidage ne présente pas un caractère d'exception. Il se rencontre non seulement aux latitudes équatoriales ou aux latitudes aurorales, mais aussi aux latitudes moyennes. On peut penser que de tels feuillets sont une forme particulièrement élaborée d'une structure de l'ionosphère supérieure largement gouvernée par le champ magnétique terrestre.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) D. B. MULDREW, *J. G. R.*, 63, 1963, p. 5355.

(2) F. DU CASTEL, *Ann. Téléc.*, 18, 1963, p. 177.

(3) H. G. BOOKER, W. WALKINSHAW, in *Meteorological factors in radiowave propagation* (*Phys. Soc. London*, 1946, p. 80).

(*Centre National d'Étude des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

IONOSPHÈRE. — *Sur l'observation de perturbations itinérantes dans l'ionosphère inférieure et supérieure.* Note (*) de M. **Jean-Marc Faynot**, transmise par M. Jean Coulomb.

Des sondages ionosphériques verticaux à cadence rapide ont permis l'étude de certaines particularités de l'ionosphère, habituellement désignées par le terme de perturbations itinérantes.

Quelques cas caractéristiques observés au cours du mois de mars 1963 ont été comparés avec les ionogrammes de l'ionosphère supérieure obtenus simultanément par le satellite *Alouette* 1 (1962 βα) (*fig.* 1). Cette comparaison permet de suggérer une origine possible des perturbations itinérantes.

Ces types d'irrégularités qui se développent sur les ionogrammes au sol, depuis les plus hauts niveaux de la région F_2 vers les parties basses de la région E, ont été précédemment interprétés dans le cadre de la dynamique générale de l'ionosphère. Parmi les hypothèses avancées pour en expliquer l'existence, on peut citer le modèle d'Akasofu [1] déduit d'un couplage hydromagnétique entre la magnétosphère et l'ionosphère; l'extension de la théorie dynamo, présentée par Martyn [2]; la propagation d'ondes de choc au sein du plasma ionosphérique suggérée par Rawer [3]. Enfin Hines [4] a proposé un mécanisme déduit du système cohérent d'oscillations de l'air neutre en termes d'onde de gravité, compatible avec l'observation de fronts de grandes dimensions balayant des zones de plusieurs milliers de kilomètres.

Cependant aucun de ces mécanismes ne paraît répondre de façon satisfaisante aux observations, et notamment à celles d'apparitions de séquences discrètes d'irrégularités depuis les niveaux les plus élevés de l'ionosphère accessibles aux sondages au sol.

Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant d'évaluer l'extension en altitude et en latitude des irrégularités observées.

En mars 1963, les passages du satellite *Alouette* 1 dans la zone d'écoute de la station de Winkfield (Grande-Bretagne) correspondaient aux heures de mesures à cadence rapide d'un réseau de sondeurs au sol. Les sondages obtenus par le satellite, à la cadence de trois par minute pendant les 20 mn d'écoute, se prêtaient remarquablement bien à cette comparaison.

Il a ainsi été possible de mettre en évidence un prolongement des irrégularités dans l'ionosphère supérieure, et de constater que la partie haute de ces irrégularités apparaît alignée le long des lignes de force du champ magnétique terrestre (*fig.* 2).

Ce résultat joue un rôle important dans l'interprétation du phénomène.

En effet, un régime d'oscillations de grande amplitude, ou une descente d'ionisation au zénith d'un sondeur au sol, et le déplacement, parallè-

lement à elle-même, d'une irrégularité inclinée (le long d'une ligne de force, par exemple) se manifestent par des séquences d'ionogrammes identiques.

L'observation directe par satellite permet d'éliminer l'hypothèse d'oscillations en colonne verticale, et d'admettre l'existence d'anomalies de distribution d'ionisation régies par le vecteur champ magnétique.

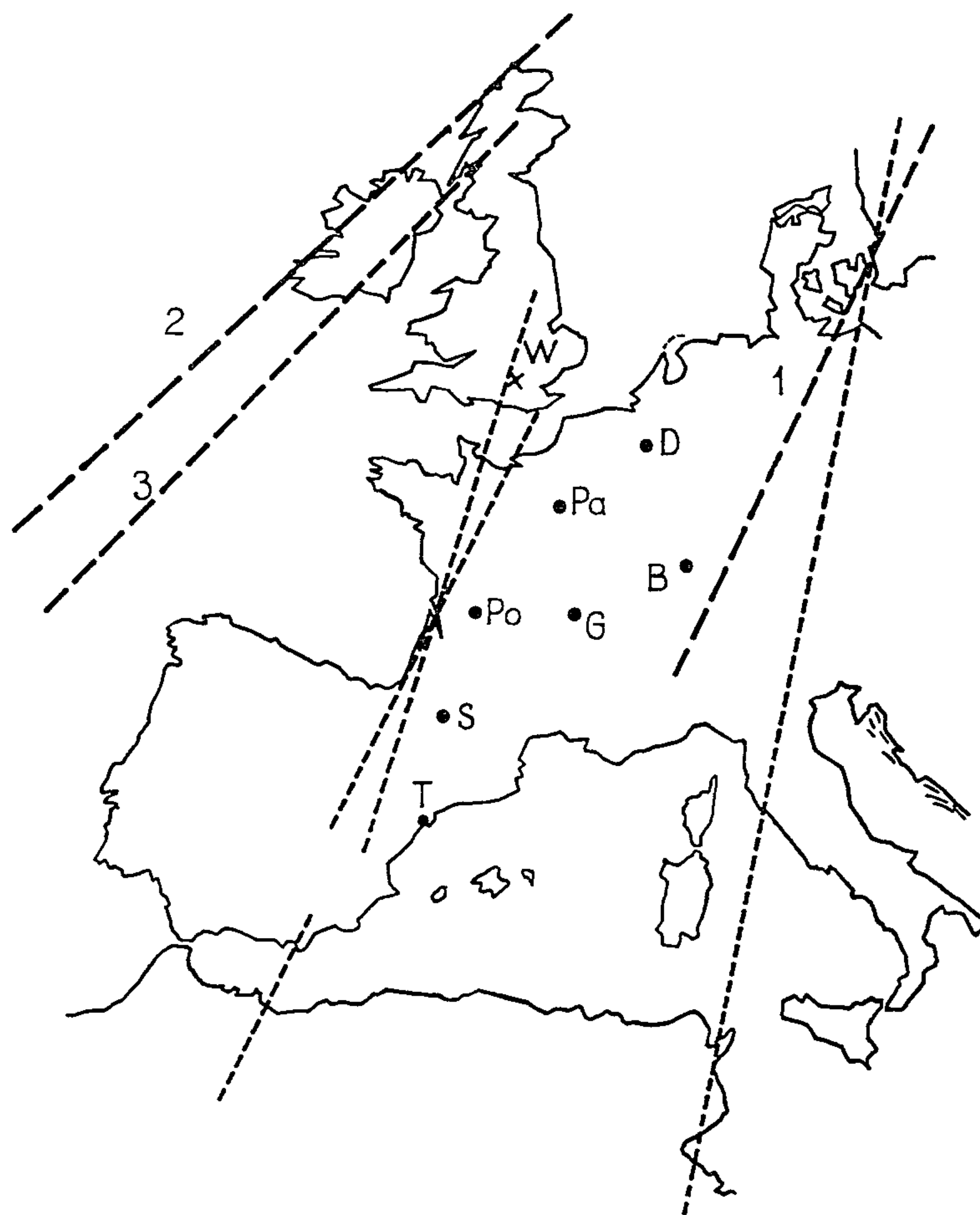


Fig. 1. — Localisation des expériences.
Situation des stations de sondages européennes (O) et de la station d'observation du satellite *Alouette* (×) et passages du satellite utilisés.
(O) B, Breisach; D, Dourbes; G, Garchy; P, Poitiers; Pa, Paris-Saclay; S, Seissan; T, Tortosa.
(×) W, Winkfield.

Dès lors, il est possible d'envisager le processus suivant comme responsable du déplacement de telles irrégularités. Les systèmes de courants de la basse ionosphère sont à l'origine de champs électriques localisés dont les équipotentielles sont les lignes de force du champ magnétique. En présence d'un champ électrique E normal au champ magnétique B, les charges dérivent avec la vitesse

$$\vec{v} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2}.$$

Si l'on tient compte de la présence des molécules neutres, dont les fréquences moyennes de collision avec les électrons et les ions sont ν_e et ν_i, la vitesse $\vec{v}$ devient

$$\vec{v}_1 = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2} \frac{\omega_e \omega_i}{\omega_e \omega_i + \nu_e \nu_i}$$

ω_e, ω_i, gyropulsations des électrons et des ions.

En toute rigueur, on doit tenir compte des champs de polarisation qui se développent au sein de l'irrégularité; on définit alors, grâce aux différences des conductivités Hall et Pedersen dans un plasma anisotrope, un système complexe de courants, qui déforment l'irrégularité en même temps qu'ils modifient sa vitesse donnée par les formules précédentes.

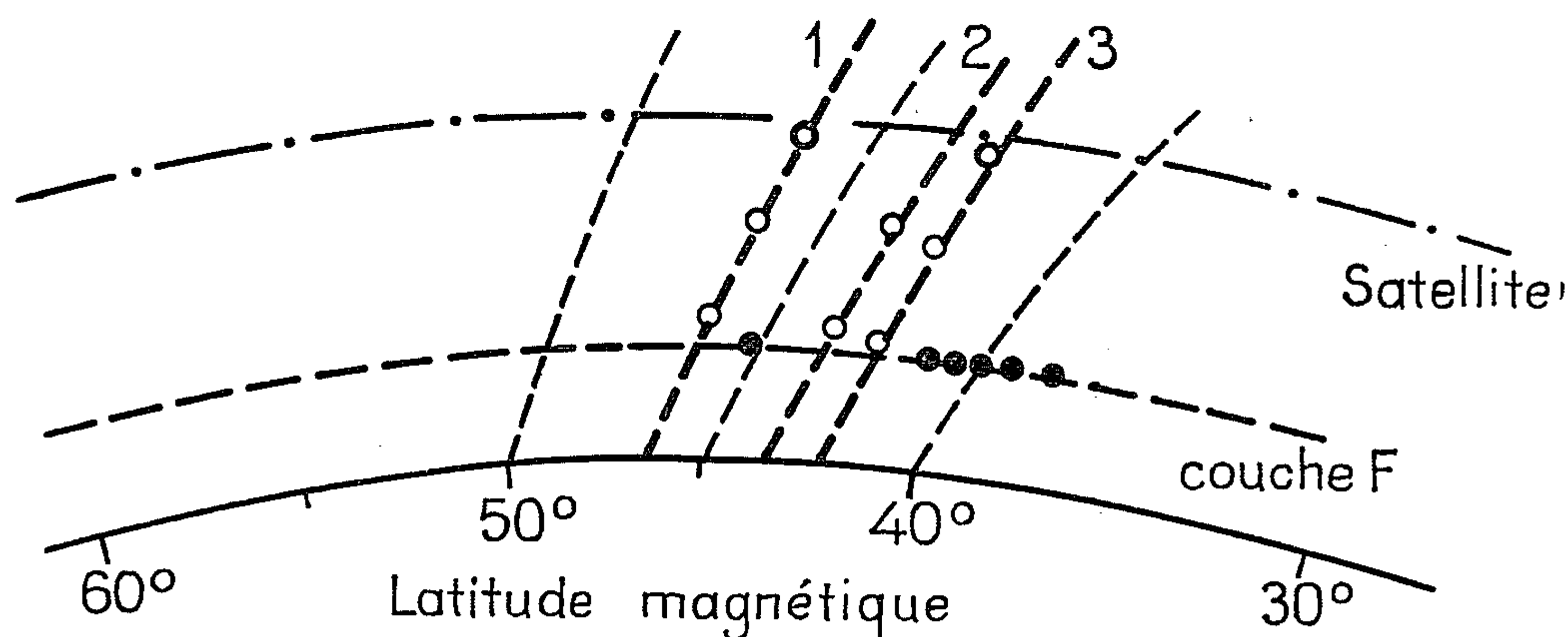


Fig. 2. — Résultats des observations de perturbations par le satellite *Alouette*.
Les points blancs correspondent aux passages tiretés de la figure 1.
Les points noirs aux passages pointillés.
Les lignes de force du champ magnétique terrestre sont indiquées.

En fait, la recherche d'un ordre de grandeur, en se plaçant dans le cas d'une irrégularité faible, justifie l'emploi de formules simples. On trouve ainsi qu'une vitesse de défilement de l'ordre de 100 m/s implique un champ électrique de l'ordre de 4.10^{-4} V/m, valeur tout à fait compatible avec les idées généralement admises dans ce domaine. Dans la zone d'espace où l'on peut négliger la recombinaison, la durée de vie des irrégularités est régie principalement par la diffusion. Or le rapport des coefficients de diffusion longitudinal et transversal par rapport au champ magnétique est tel que les durées de vie seraient vraisemblablement de quelques heures.

On est ainsi conduit à envisager que ces irrégularités pourraient être engendrées aux frontières de zones de forte diffusion, et se déplaceraient ensuite sous l'influence des courants du système dynamo. Ce mécanisme admet l'existence d'irrégularités dont l'origine est encore à préciser.

On peut remarquer à ce sujet que la zone de latitudes intéressées, entre 30 et 50° magnétiques, correspond aux prolongements inférieurs des ceintures de particules, et retenir une origine magnétosphérique pour les excédents

d'ionisation. Ceci suggère deux mécanismes-sources possibles : l'ionisation par choc des flux de particules précipitées dans l'atmosphère d'une part, et la production d'irrégularités par thermalisation d'un faisceau de particules d'autre part. En effet, Lepechinsky et Rolland [5] ont montré qu'un faisceau de particules, injecté dans un plasma au repos, se thermalise par couplage avec les modes d'oscillations propres du plasma.

Cependant Piddington [6] a récemment proposé une origine d'irrégularités dans les régions supérieures de l'ionosphère, à partir d'accumulations de charges dans une région dynamo. Là aussi la zone des latitudes concernées est compatible avec ce modèle.

Il ne paraît donc pas possible de trancher entre l'un ou l'autre des mécanismes proposés et l'on peut simplement conclure que ces observations traduisent la présence d'un phénomène d'échanges entre la magnétosphère et l'ionosphère. Une connaissance plus précise du nombre de particules et de leur spectre angulaire à basse altitude permettrait de définir quelle zone joue le rôle de réservoir d'ionisation, ou si ce rôle peut être tenu alternativement par l'une ou par l'autre de ces zones.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) AKASOFU, *Rep. Ionosphere Res., Japan*, 10, 1956, p. 24.
(2) MARTYN, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 2178.
(3) RAWER, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 2232.
(4) HINES, *Canad. J. Phys.*, 38, 1960, p. 1441.
(5) LEPECHINSKY et ROLLAND, *J. Atm. Terr. Phys.*, 76, 1964, p. 31.
(6) PIDDINGTON, *Planet. Sp. Sc.*, 12, 1964, p. 127.

(*Groupe de Recherches Ionisphériques, C. N. E. T., Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sémantique de « herbe » et « plante » : Pierre Belon* (1555) *et Tournefort* (1708). *Référence aux* Éléments de Botanique (1694). Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le mot « herbe », largement utilisé encore par Belon, est pratiquement abandonné par Tournefort qui, pourtant, donne à l'idée d'Herbe opposée à Arbre la toute première place dans sa classification.

I. Le rapprochement des traductions françaises du mot *herba* dans la *Naturalis Historia* de Pline nous a montré comment s'était faite l'évolution sémantique du mot français herbe, c'est-à-dire comment celui-ci a été exclu du langage scientifique et remplacé par le mot plante ([1]). C'est le même fait qu'établit encore avec plus de précision dans la présente Note le rapprochement de deux textes directement comparables parce qu'ils décrivent le même sujet à 150 ans de distance.

Les rois François Ier et Louis XIV ont également envoyé en mission au Levant un naturaliste chargé en particulier de l'étude de la flore des régions dont la science antique avait eu connaissance. Pierre Belon du Mans avait conçu « le desir... de parvenir à l'intelligence des choses concernantes la matiere des medicamens et des plantes » et en 1546, il plut à François, cardinal de Tournon, « [le] commander les aller voir ès regions lointaines et les chercher jusques aux lieux de leur naissance » ([2]). En 1700 il fut souhaité, « pour l'avancement de la Botanique » de parvenir enfin à « connoître les plantes dont les Anciens ont parlé », « d'aller étudier Théophraste et Dioscoride en Grece, en Asie, en Egypte, en Afrique ». C'était alors une entreprise considérable et non sans danger. « M. de Tournefort s'y offrit cependant » ([3]).

De ces deux missions sont nés deux Ouvrages parallèles : *Les Observations de plusieurs Singularitez et choses mémorables trouvées en Grece, Asie, Judée, Égypte, Arabie et autres pays estranges*, par Pierre Belon du Mans, dont la première édition est de 1553 et *La relation d'un voyage du Levant fait par ordre du Roy*, par M. Pitton de Tournefort. Ces deux Ouvrages, qui ont d'étroits rapports entre eux, peuvent donc servir de témoins pour les deux dates 1550 et 1700.

Le résultat brut de cette comparaison s'exprime dans le nombre d'emplois des mots herbe(s) et plante(s) par les deux voyageurs.

	Herbe (s).	Plante (s).
Belon	138	82
Tournefort	28	341

ce qui confirme l'abandon de herbe pour plante au XVIIe siècle. Mais une analyse plus précise est possible :

	Herbe.	Herbes.	Plante.	Plantes.
Belon	100	38	27	55
Tournefort	22	6	139	202

Belon préfère très nettement herbe pour le singulier et plantes pour le pluriel : l'herbe, les plantes, tandis que Tournefort écrit : la plante, les plantes.

A. *Sens et emplois de* herbe. — Herbe devient moins fréquent parce que l'extension du mot s'appauvrit de Belon à Tournefort.

1. Avec le sens de simple, de plante médicinale herbacée, *herbe* semble fréquent chez Belon. Il emploie 42 fois l'expression « l'herbe de... », sans article entre la préposition *de* et un nom de plante : l'herbe de Joubarbe, l'herbe de *Cytisus*, l'herbe de *Leontopetalon*. C'est la transcription de la forme employée dans un Herbarius comme celui du Pseudo-Apulée [4], ouvrage à but médical, où presque toutes les plantes sont désignées comme *herba Vettonica*, *herba Plantago*, etc., le nom de plante étant en apposition à *herba*. L'expression de Belon conserve ce sens. Tournefort n'utilise pas cette forme, et pour les six noms de plantes où figure herbe dans son texte : herbe aux poux, herbe aux verrues, etc., ce sont des mots de la langue courante formés d'une façon toute différente.

2. Avec une forme très voisine, *herbe* signifie pour Belon : la partie herbacée de la plante, par opposition à la racine ou aux fruits qu'elle produit : l'herbe des Phaseoles, qui sert d'appât à des poissons, c'est la verdure qui reste quand on a cueilli les fruits, les haricots. Tournefort n'emploie jamais herbe avec ce sens, partie herbacée d'un végétal.

3. Les sens qui sont communs à Belon et à Tournefort sont ceux de la langue courante : herbage ou pâturage (Belon, 7 fois; Tournefort, 2 fois); végétation (Belon, 5 fois; Tournefort, 2 fois).

4. Mais Tournefort s'est créé pour herbe un emploi particulier. Bien plus profondément botaniste que Belon, il donne une description des espèces nouvelles; 30 à 60 lignes d'un texte accompagnent une planche gravée. C'est à cette occasion qu'on s'attendrait à ce qu'il parlât d'herbe; car sur 47 planches, 43 correspondent à des plantes appartenant aux 16 classes des Herbes reconnues par lui. En fait, il n'en est rien; l'article s'ouvre souvent par « la racine de cette plante... » et jamais par : la racine de cette herbe; mais, après étude de la partie végétative et surtout de la fleur, il se termine par un essai gustatif : car la feuille, amère, acide ou douce, peut aider à reconnaître l'espèce; l'article s'achève souvent ainsi : « Les feuilles de cette plante ont un goût d'herbe »; 12 fois, c'est avec ce sens très particulier qu'herbe est rencontré dans la *Relation*.

5. Si Belon conserve de nombreux emplois au mot herbe, en rapport avec une tradition classique, il accepte le mot plante et en prépare l'avènement : 7 expressions du type : la plante de Ledon... font pendant aux 42 cas du type : la plante de Joubarbe; et 4 formes : la plante nommée Tragion, etc. correspondent aux 18 formes : l'herbe nommée Joubarbe, etc. Sans doute Belon ne fait-il pas de différence réelle entre herbe et plante, puisqu'il écrit également : l'herbe de Tragacantha et la plante de Tragacantha, une herbe nommée Soldanella et la plante de Soldanella.

B. *Sens et emplois de* herbes. — Au pluriel, le mot herbes comporte plusieurs emplois très particuliers; un seul joue un rôle ici, le sens herbes potagères, herbes que l'Homme cultive dans son jardin ou potager pour son alimentation. Belon et Tournefort, que préoccupent également les mœurs des hommes, leur alimentation, utilisent herbes avec ce sens, sans épithète. Pour Belon, les Caloieres, prêtres grecs, « vivent d'herbes » et dans leurs jardins « plantent des herbes, comme choux, laitues, bettes, oignons, aulx, porreaux et telles autres herbes vulgaires ». Aux 12 citations fournies par Belon correspondent 5 citations de Tournefort.

Mais, avec les deux auteurs également, le sens général du terme importe surtout. Si, parlant d'une unité (singulier), qu'elle soit l'individu ou l'espèce, Belon admet presque en équivalence herbe et plante — c'est-à-dire le terme habituel, mais en régression, et le terme nouveau, en plein progrès —, avec le caractère de généralité qu'introduit le pluriel, les deux mots sont bien distincts pour lui : les plantes s'opposent aux animaux, le règne végétal opposé au règne animal; les herbes s'opposent aux arbres et ce sont là les deux domaines généraux du monde végétal. On donnera en exemple de sept emplois analogues « les noms des animaux et des plantes », « toutes manieres de bestes, oiseaux, serpens, poissons et plantes », et d'autre part, pour sept fois également, « toutes especes d'arbres et herbes sauvages », « en pays plus sterile et sans herbes ne arbres ».

II. Il est logique de chercher dans les *Élements de Botanique ou Méthode pour connoître les plantes* (5), publiés par Tournefort en 1694, les définitions scientifiques de ces termes. Celle de plante est rencontrée à la page 21 comme l'aboutissement des efforts de synthèse faits par la Science. « Une plante est un corps organisé qui a essentiellement une racine et peut-être une semence : et ce corps produit le plus souvent des feuilles, des tiges et des fleurs. » Les 40 pages qui suivent sont la comparaison des diverses méthodes possibles pour organiser la classification. Après la démonstration de la supériorité d'une méthode fondée sur la considération des fleurs, voici classés les divers types floraux dont la distinction parfaite va organiser la classification; et c'est vraiment l'œuvre de Tournefort. Cet exposé doit logiquement conduire à fonder sur les caractères de la fleur la division en classes. « La Réglisse et l'Acacie d'Amérique

ne diffèrent qu'en ce que la premiere est une herbe et la derniere est véritablement un arbre », fait bien secondaire à côté de la même réalisation de la « fleur légumineuse », et puisque dans les 61 premières pages de généralités, Tournefort a employé 238 fois le mot plante contre 7 fois le mot herbe.

Mais brusquement Tournefort subordonne la raison à l'habitude. « Au reste, il est mieux de separer les arbres et les arbrisseaux, des herbes et des sous-arbrisseaux, afin d'éviter autant qu'il se pourra le mélange de certaines plantes dont les grandeurs sont trop diférentes, comme du Chêne et du Chien-dent, de l'Isope et du Cédre ». Suivent les définitions des arbres, arbrisseaux, sous-arbrisseaux et herbes. « Le nom d'herbe à proprement parler convient à toutes les plantes dont les tiges périssent tous les ans, après que leur semences sont meures.... » Les épithètes annuelles, bisannuelles, vivaces précisent les types biologiques des herbes.... Et le plan de la classification qui termine cette introduction, énumère les 16 classes d'Herbes et les 5 classes d'Arbres en lesquelles sont répartis les genres.

On pourrait penser qu'alors le mot herbe — qui sert à couper le volume en deux parties — est introduit dans l'Ouvrage, et va jouer un rôle dans les exposés du botaniste. Après l'énoncé du nom latin du genre (Genre X, *Persicaria*), l'article commence très généralement sous la forme suivante : « La Persicaire est un genre de plante dont la fleur... », qu'il s'agisse d'herbe ou d'arbre. Si bien que le mot herbe n'apparaît que dans les titres des classes et des sections.

L'unité botanique pour Tournefort, malgré la division qu'il a adoptée pour son Ouvrage, c'est la plante. Le mot a toute l'universalité souhaitable. Il s'applique aussi bien aux arbres et aux herbes qui fleurissent, qu'aux champignons extraordinaires qui se développent sur des poutres et aux espèces étranges, molles ou flexibles, ou dures comme la pierre, ou ligneuses comme du bois, qui naissent dans le fond de la mer et que Tournefort a étudiées.

Mais, en même temps qu'herbe disparaît presque du langage botanique, il se trouve pour le remplacer non seulement « plante », de signification plus générale, mais encore « espèce » dont la valeur scientifique est dès ce moment définie.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1211.
(2) PIERRE BELON, *Les Observations de plusieurs Singularitez...*, Paris, 1553.
(3) *Histoire de l'Académie des Sciences*, 1700, p. 104, 105, Amsterdam, 1734.
(4) APULEIUS, PLATONICUS, *Herbarium*, éd. Princeps, Rome, 1481.
(5) PITTON DE TOURNEFORT, *Elemens de Botanique*, Paris, 1694.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,
24, rue Lhomond, Paris*, 5e).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Aspects infrastructuraux des cellules criblées de* Polypodium vulgare (*Polypodiacée*). Note (*) de Mlle **Michèle Maxe**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude, au microscope électronique, des cellules criblées achevées de *Polypodium vulgare* montre que les aires criblées, qui sont réparties le long des faces latérales de ces cellules fusiformes sont effectivement perforées. Ces cellules renferment de nombreux globules denses et des accumulations inattendues de membranes plasmiques, qu'il n'est pas possible d'interpréter sans en étudier la genèse.

Les structures des cellules criblées des Angiospermes et des Gymnospermes ont été l'objet d'études approfondies en microscopie photonique et, récemment, en microscopie électronique. En ce qui concerne les Cryptogames vasculaires, les données, fournies par la microscopie photonique seulement, sont anciennes et peu nombreuses, comme le signalaient déjà Esau, Cheadle et Gifford (1). Il semblait donc intéressant de reprendre cette étude, en profitant des possibilités actuelles du microscope électronique.

Le matériel utilisé est une Filicinée, *Polypodium vulgare*, cultivée en serre. Des fragments de stèles, prélevés dans des pétioles de feuilles adultes au début du mois de décembre, ont été fixés au tétroxyde d'osmium et inclus dans l'araldite M.

Dans ces pétioles, le phloème se compose de deux catégories d'éléments bien distincts : les cellules criblées, dont la différenciation est achevée, entourées de cellules de parenchyme à cytoplasme dense, rappelant le parenchyme phloémien des Angiospermes.

Cette Note est limitée à l'étude des différenciations membranaires des cellules criblées achevées, et des infrastructures résiduelles du cytoplasme dégénérescent qu'elles renferment.

Ces cellules, déjà décrites au point de vue anatomique, se présentent comme des prismes limités par une paroi très oblique. Elles sont associées par leurs extrémités en biseau et par leurs flancs. Dans la plupart des sections longitudinales il n'est pas possible de distinguer entre parois terminales et parois latérales.

Le terme de « cellule criblée », appliqué à ces cellules par les anciens auteurs, résultait plus de la comparaison avec les Phanérogames que de l'observation réelle des pores. Toutefois, M. Hume (2) a décrit des tractus colorables traversant la paroi dans les aires criblées de *Pteridium aquilinum*. Ces structures sont encore plus ténues chez le Polypode et leur étude nécessitait l'emploi du microscope électronique.

Les membranes des très longues cellules fusiformes de ce phloème sont plus ou moins régulièrement épaissies. Une section longitudinale tangentielle passant dans l'épaisseur de la paroi d'une cellule criblée montre les sections

des pores présumés groupés dans des aires qui correspondent vraisemblablement aux ponctuations primaires (*fig.* 1).

Pour étudier la structure de ces « pores », il est nécessaire de les observer sur des sections perpendiculaires à la membrane. Il est aisé de se rendre compte, étant donné que ces sections ont une épaisseur très inférieure au diamètre des pores, que les probabilités de les rencontrer dans de telles préparations sont assez faibles. Effectivement, le long des profils des membranes criblées, il est exceptionnel de trouver des pores groupés en grand nombre; ils sont le plus souvent isolés.

Cependant, la figure 2 constitue un cas favorable où l'extrémité d'un biseau porte une succession de pores. Cette zone, où la membrane est plus mince, correspond à une aire criblée.

Un détail agrandi (*fig.* 3) montre que les pores, lorsqu'ils sont coupés axialement, apparaissent comme de vraies perforations de la membrane, dont le diamètre, très faible, est voisin de 0,5 μ.

Pour le Polypode, on peut donc conclure qu'il existe bien des cellules criblées dans le phloème, établissant entre elles des communications au niveau des aires criblées.

Les pores sont remplis par une accumulation de membranes plasmiques (*fig.* 6 et 7, *mpl*) qui matérialise la continuité des restes cytoplasmiques entre les deux cellules.

Les orifices des pores sont encombrés par des globules opaques aux électrons après les techniques employées (*fig.* 6 et 7, *gl*). Ce sont vraisemblablement les « granules réfringents » souvent mentionnés dans les descriptions du phloème des Cryptogames vasculaires. Nous les avons également observés dans les contrôles de microscopie photonique effectués sur le même matériel.

EXPLICATION DES FIGURES.

Cellules criblées de *Polypodium vulgare* (pétiole de feuille adulte). Fixation : OsO_4; inclusion : araldite M; contrastants : *fig.* 2, 3 et 6 : acétate d'uranyle; autres figures : $KMnO_4$.

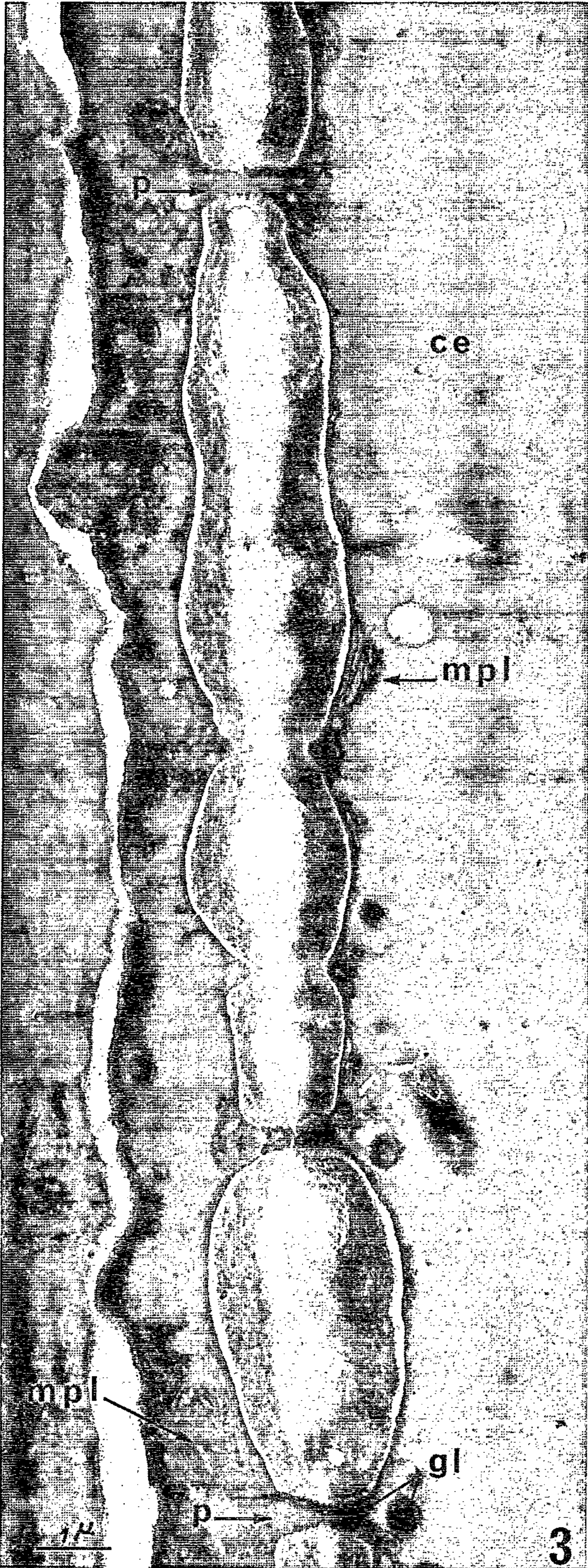
Fig. 1. — Section longitudinale tangentielle de la paroi d'une cellule criblée (*ptg*) montrant plusieurs aires criblées pourvues d'un certain nombre de pores (*p*) dont certains sont occupés par un globule dense (*gl*); *pph*, cellule de parenchyme phloémien; *ccr*, cellule criblée vue en coupe (G × 7 250.)

Fig. 2. — Extrémités fusiformes contiguës de deux cellules criblées ccr_1 et ccr_2; la partie supérieure du biseau montre une aire criblée amincie où plusieurs pores sont visibles; *p*, pore coupé axialement. (G × 2 322.)

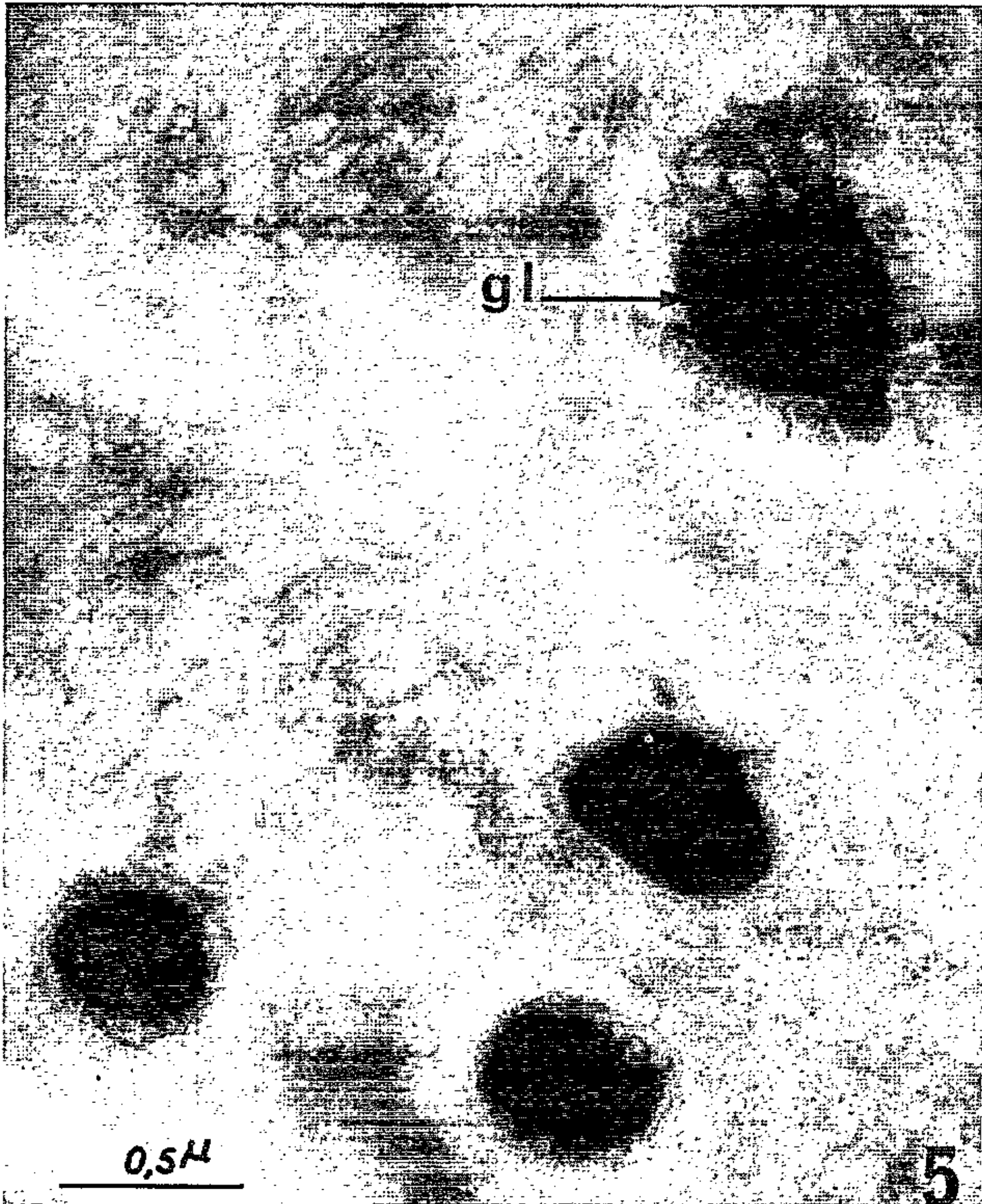
Fig. 3. — Détail de l'aire criblée de la figure 2; *ce*, cavité cellulaire qui renferme essentiellement des membranes plasmiques (*mpl*) et des globules denses (*gl*). Sur cette section, voisine de celle de la figure 2, deux pores (*p*) coupés axialement sont visibles. (G × 10 500.)

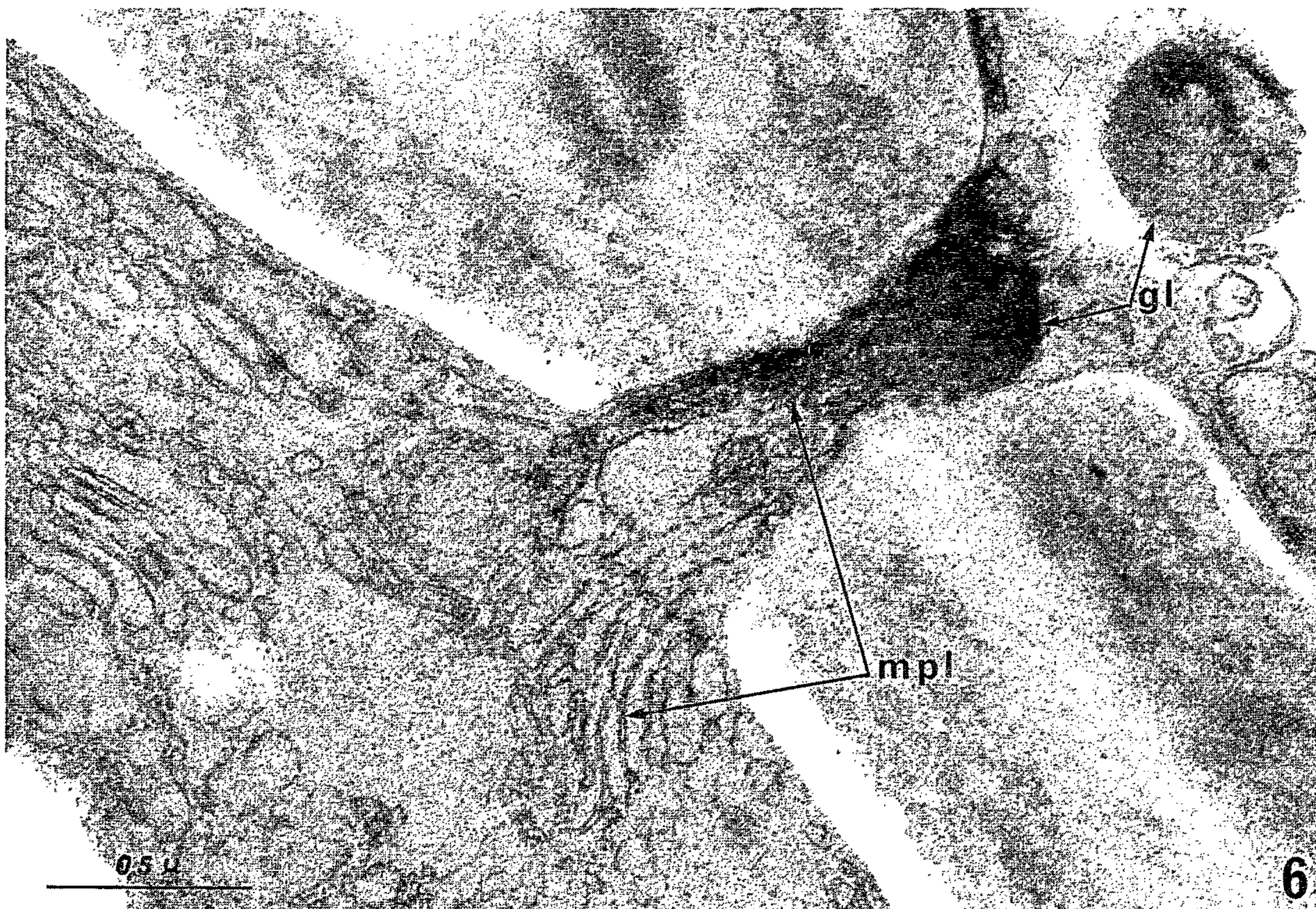
Fig. 4 et 5. — Détails des pores vus de face; *gl*, globules denses qui les masquent complètement; si la coupe ne passe pas à leur niveau, le contour des pores est bien net (flèches). Remarquer la structure fibrillaire de la paroi, contournant les pores. (G × 30 000.)

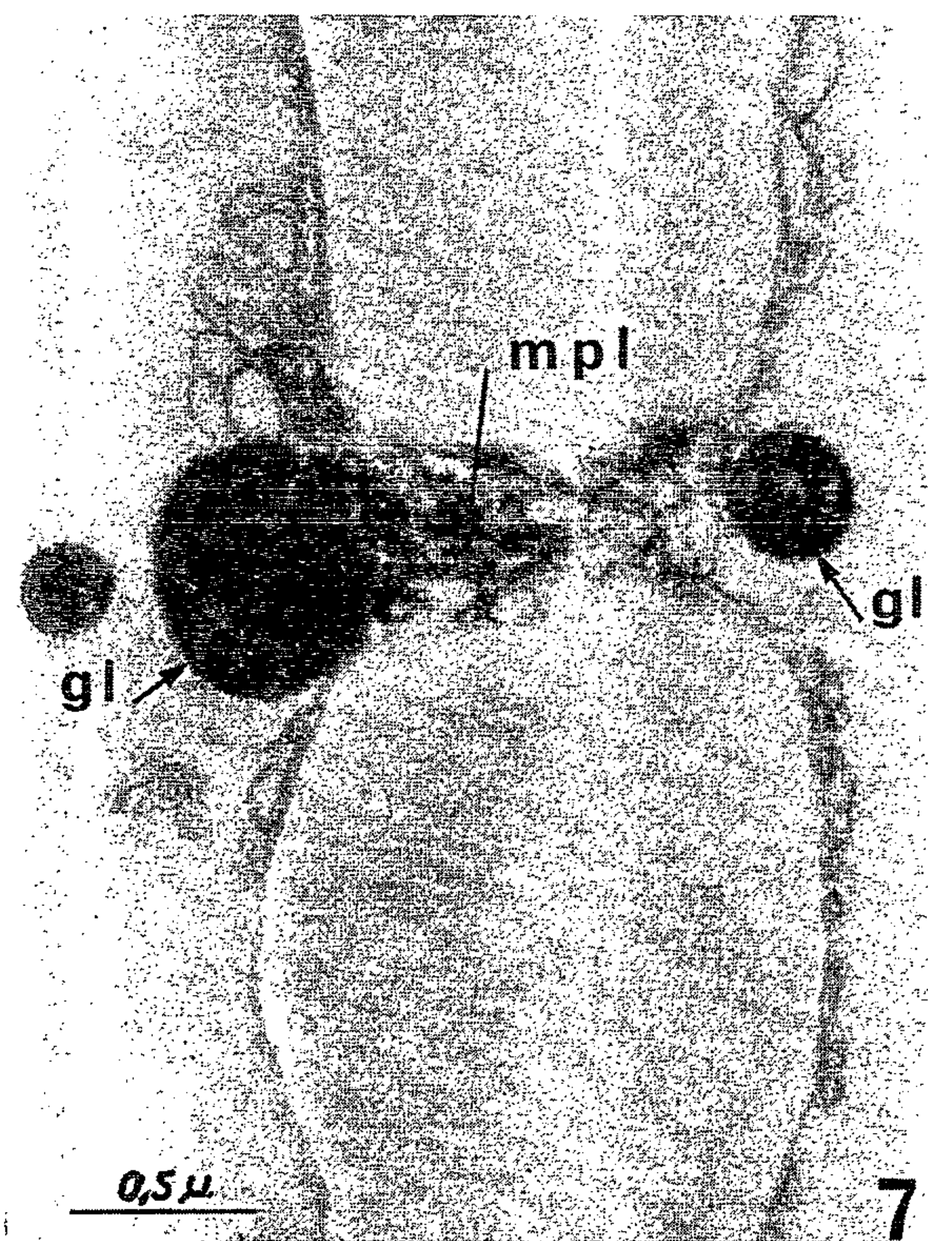

gl
p
ptg
ccr
1μ
1
5μ
p
ccr$_2$
2


p
ce
mpl
mpl
gl
p
1 μ
3


gl
0,5 μ
4


gl
0,5 μ
5


gl
mpl
0,5 µ
6


mpl
gl
gl
0,5 µ
7


a
0,5 µ
8

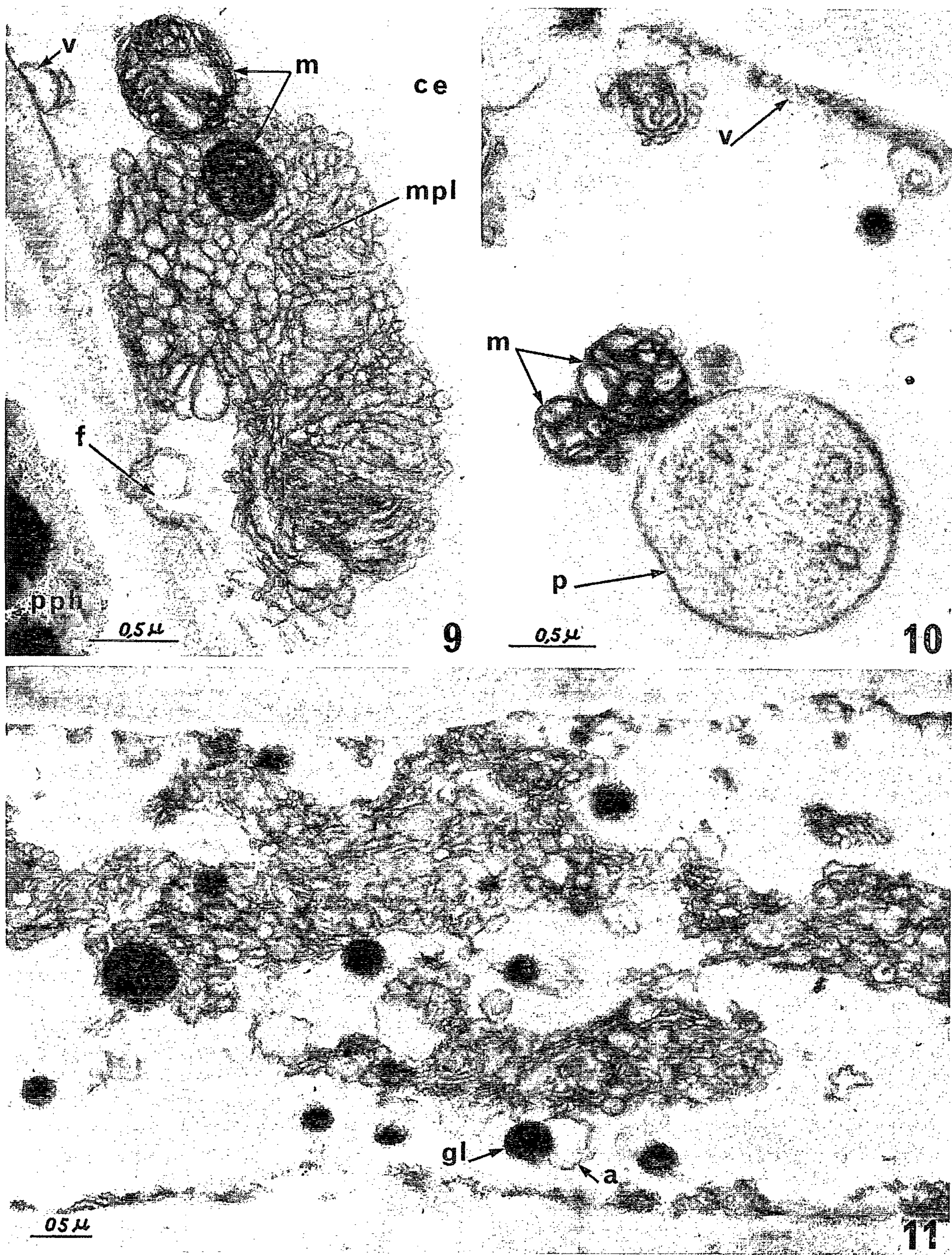

v
m
ce
mpl
f
pph
0,5 μ
9
v
m
p
0,5 μ
10
gl
a
05 μ
11

Fig. 6. — Détail d'un pore de la figure 3. Abondance des membranes plasmiques (*mpl*) qui se prolongent dans la cavité cellulaire; un orifice du pore est obturé par un globule dense (*gl*). (G × 50 000.)

Fig. 7. — Les deux orifices de ce pore sont occupés par un globule dense; *mpl*, membranes plasmiques dans le pore. (G × 30 000.)

Fig. 8. — Coupe latérale d'un pore. Comparer les infrastructures pariétales après contraste effectué au $KMnO_4$ (lamelle moyenne dense, zones latérales fibrillaires) et après contraste à l'acétate d'uranyle (*fig.* 6, lamelle moyenne claire, zones latérales non fibrillaires bordées d'une couche claire); *a*, ampoule de nature plasmique associée à un globule dense. (G × 30 000.)

Fig. 9. — Accumulation de membranes plasmiques très serrées dans la cavité cellulaire (*ce*) d'une cellule criblée; *m*, deux mitochondries dégénérescentes; *v*, vésicule contre la paroi; *f*, fossette dans la membrane entre cellule criblée et cellule de parenchyme. (G × 30 000.)

Fig. 10. — Mitochondries (*m*) et plaste (*p*) dégénérescents. (G × 30 000.)

Fig. 11. — Agrégation de membranes plasmiques et globules denses parfois entourés d'une ampoule *a*. (G × 21 000.)

Sur les coupes tangentielles ces globules masquent plus ou moins complètement le contour du pore, dans le cas où la coupe passe près de l'orifice (*fig.* 4 et 5, *gl*).

Les anciens auteurs (3) avaient décrit des cals de part et d'autre des pores présumés. Plus récemment, M. Hume (2) a montré que ces cals existent à un certain stade du développement et qu'ils disparaissent ensuite, tandis que leur place se trouve occupée par les « globules réfringents ».

Dans nos préparations de matériel fixé en décembre, nous n'avons rien observé pouvant être interprété comme un cal, mais l'étude de la différenciation est nécessaire pour savoir s'il existe une formation transitoire de callose contre les pores.

Dans ces cellules criblées achevées, le contenu cellulaire est très pauvre et très difficile à interpréter par suite des aspects morphologiques inhabituels des membranes plasmiques et des globules denses qui en constituent les éléments les plus apparents (*fig.* 3, 6, 9 et 11).

Dans la plupart des cas, on n'observe pas de mitochondries ni de plastes intacts, mais certaines figures évoquent des mitochondries et des plastes dégénérescents bien qu'indiscutables (*fig.* 9 et 10, *m*; *fig.* 10, *p*).

En dehors de ces structures reconnaissables, les membranes plasmiques se présentent sous différents aspects :

— des ampoules généralement arrondies et isolées dont certaines sont associées à un globule dense qu'elles entourent en partie (*fig.* 8 et 11, *a*);

— des vésicules plus ou moins aplaties contre les parois (*fig.* 9, *v*). Ces derniers vestiges rappellent ceux qui, chez la Courge, proviennent du réticulum endoplasmique (4);

— des amas volumineux d'innombrables vésicules ou saccules aux formes sinueuses extrêmement serrées (*fig.* 9 et 11). Ces amas ne sont actuellement pas interprétables. Pour tenter d'en connaître la signification, nous avons entrepris l'étude de la différenciation des cellules criblées à partir des ébauches foliaires très jeunes.

Les pores précédemment décrits n'ont été vus qu'entre cellules criblées contiguës. Entre ces cellules et les cellules parenchymateuses, nous n'avons pas observé de plasmodesmes, mais parfois des fossettes analogues à celles qui surmontent les orifices des pores (*fig.* 9, *f*).

Les relations morphologiques entre les cellules criblées, dégénérescentes, et les cellules à cytoplasme dense, sans doute importantes pour le fonctionnement du phloème, restent conjecturales.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) K. Esau, V. I. Cheadle et E. M. Gifford, Jr, *Amer. J. Bot.*, 40, n° 1, 1953, p. 9-19.
(2) E. M. M. Hume, *Ann. Bot.*, 26, 1912, p. 573-587.
(3) E. Russow, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 6e série, 14, 1882, p. 167-215.
(4) R. Buvat, *Portug. Acta Biologica*, série A, 7, nos 3-4, 1963, p. 249-299.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'organisation des chloroplastes du mésophylle cotylédonaire de plants de Pin pignon* (Pinus pinea *L.*) *cultivés à l'obscurité.* Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La formation de granums caractérisés est possible à l'obscurité dans les cotylédons du Pin pignon. La culture prolongée, en l'absence de lumière, entraîne une *dédifférenciation* des chloroplastes dans lesquels l'organisation granaire tend alors à disparaître.

La lumière est un facteur généralement nécessaire à la formation de la chlorophylle par les Végétaux supérieurs. Cependant, certains d'entre eux peuvent élaborer des pigments chlorophylliens à l'obscurité. C'est, en particulier, le cas de nombreux Conifères.

Parmi les rares travaux relatifs à l'organisation des chloroplastes produisant des pigments chlorophylliens en l'absence de lumière, celui de von Wettstein ([2]), qui a porté sur un Épicéa, doit retenir l'attention. De jeunes plants d'Épicéa sont d'abord cultivés à la lumière puis, lorsque les cotylédons, dégagés de la graine, ont verdi, différencié des ébauches de granums et accumulé de l'amidon, ils sont placés à l'obscurité complète. Dans les chloroplastes soumis à cette condition, von Wettstein voit se développer, en plus de nombreux centres plastidaux, un système complet et continu de doubles lamelles s'étendant dans toute l'étendue du plaste, dans lequel tout granum a disparu. *Il n'est observé ensuite aucune différenciation en granums et lamelles stromatiques* comparables à ce qu'on voit dans des chloroplastes soumis à des conditions normales d'éclairement.

Nous avons repris l'étude de l'organisation des chloroplastes formant de la chlorophylle à l'obscurité, chez un Pin, le Pin pignon, mais dans des conditions différentes de celles utilisées par von Wettstein. Le développement des jeunes plants s'est déroulé en l'absence de lumière, depuis le semis et jusqu'à ce qu'ils montrent des signes manifestes d'épuisement, soit 70 jours environ après la mise en culture.

Au début de la germination, tandis que la racine et l'hypocotyle de la plantule s'allongent, les cotylédons, initialement incolores, demeurent enfouis dans l'endosperme. Ils sont donc à l'obscurité, même si les semis sont éclairés. Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que pendant cette phase de la germination, il se différenciait, à partir des proplastes du mésophylle cotylédonaire, des granums incontestables, mais constitués par l'empilement de quelques disques seulement. Ce début de différenciation granaire est associé à la formation de centres plastidaux ou « granums primaires ». Des processus identiques, que nous ne décrirons pas de nouveau, se retrouvent, évidemment, lorsque les cultures sont faites à l'obscurité. Mais, dans ce cas, la différenciation de granums se poursuit encore quelque temps, tandis que les cotylédons bien dégagés de l'endo-

sperme ne reçoivent aucun éclairement. Ainsi, dans les figures A et B de la planche I, qui concernent des plants cultivés à l'obscurité, respectivement depuis 30 jours (A) et 38 jours (B), des granums sont reconnaissables et dans les plus développés on peut compter jusqu'à neuf disques empilés.

Cette organisation ne se maintient pas. Elle régresse bientôt, en même temps que pâlit la coloration verte des cotylédons. Dans les plastes d'un plant maintenu à l'obscurité pendant 45 jours, des granums sont encore identifiables, mais on constate alors que le nombre de disques qui les constitue a tendance à diminuer (*pl.* II, *fig.* A et B). On remarque, de plus, que ces granums et les lamelles intergranaires qui les unissent, se disposent en formations allongées, bien séparées les unes des autres et régulièrement orientées. Enfin, on note la présence de nombreux globules osmiophiles groupés en amas dans la substance fondamentale du plaste ou localisés dans le sein même des centres plastidaux (*pl.* II, *fig.* B).

Les formations allongées, constituées par des granums et des lamelles intergranaires, sont plus apparentes encore dans des plants âgés de 52 jours, où elles sont souvent disposées en une sorte de fuseau dont les extrémités sont occupées par des centres plastidaux (*pl.* III, *fig.* B). De longues lamelles doubles supportent quelques granums, mais ceux-ci ne présentent plus qu'un nombre réduit de disques (2 à 4 disques).

Il convient de souligner que, jusqu'à ce moment de la culture à l'obscurité, de l'amidon est encore observé dans de nombreux chloroplastes (*a*, *pl.* III, *fig.* A). Cet amidon, qui est une forme d'accumulation transitoire des métabolites provenant des réserves de la graine ([1]), indique qu'une nutrition carbonée convenable des cellules est, sans doute, encore assurée.

Au-delà de 60 jours de culture, la disposition granaire devient de plus en plus difficile à discerner. Il subsiste cependant au voisinage des centres

Explication des Figures.

Techniques : fixation osmique; inclusion dans l'araldite; contrastant, $KMnO_4$.

Abréviations : *a*, amidon; *c. p.*, centre plastidal; *d*, dictyosome; *gl*, globule osmiophile; *gr*, granum; *l*, lamelle double; *m*, mitochondrie; *m. n.*, membrane nucléaire; *m. p.*, membrane plastidale; *N*, noyau; *p*, plaste; *se*, système lamellaire enroulé.

Planche I.

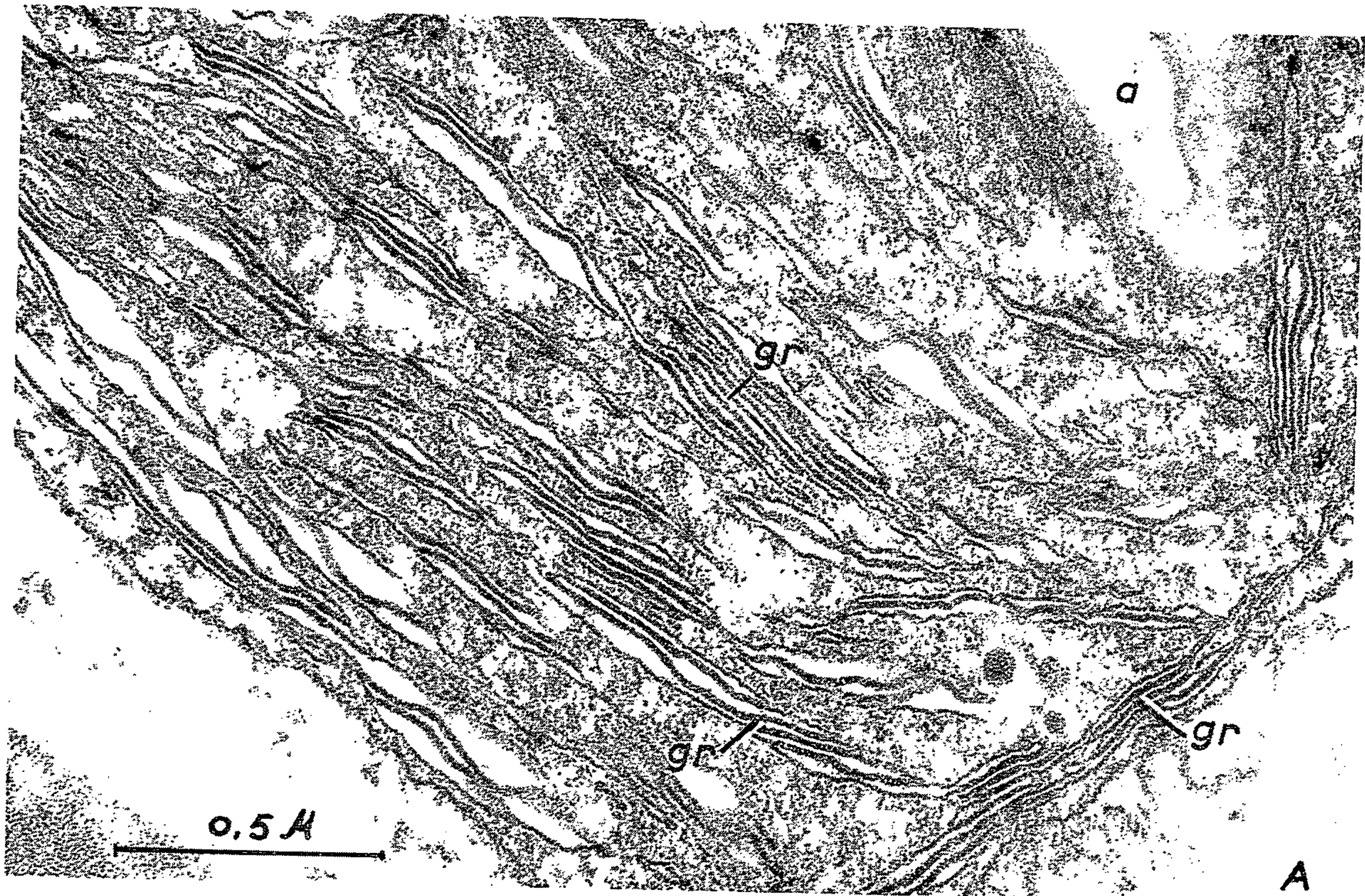
Fig. A. — Granums typiques dans un chloroplaste d'un plant cultivé à l'obscurité depuis 30 jours (G × 60 000).

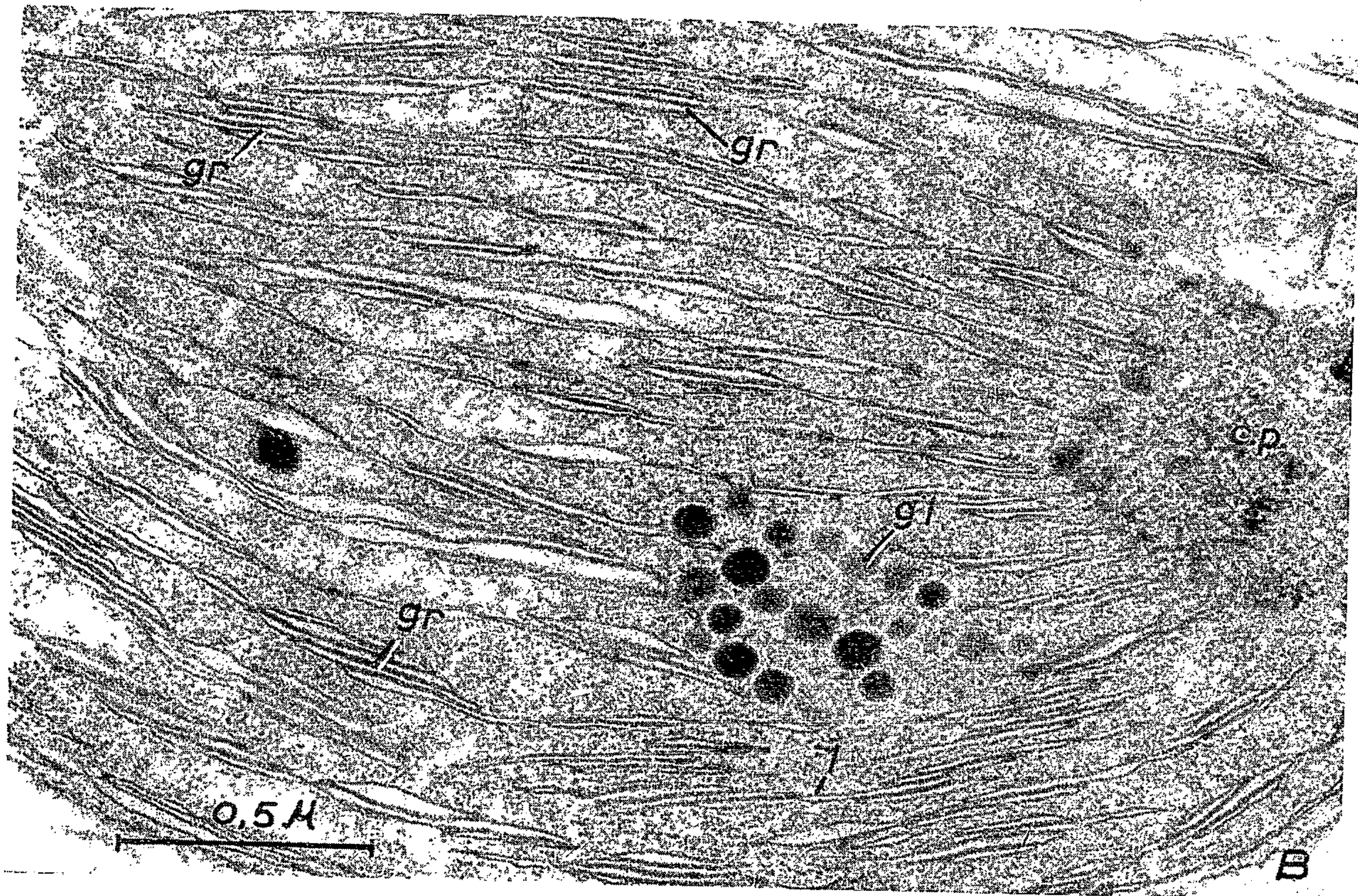
Fig. B. — Plant âgé de 38 jours. Des granums incontestables sont identifiables. Observer un amas de globules osmiophiles (*gl*) au sein de la substance fondamentale du plaste (G × 60 000).

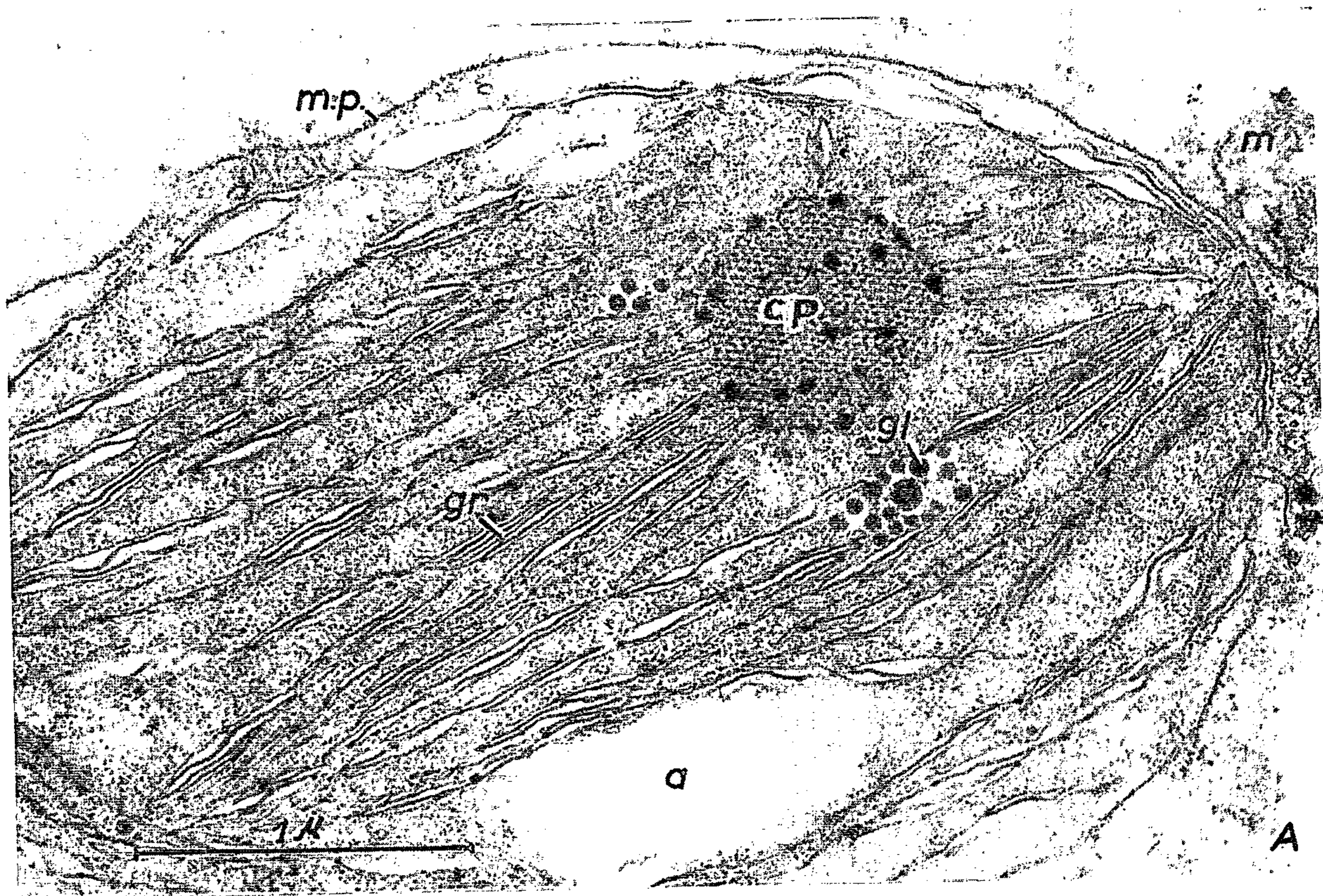
Planche II.

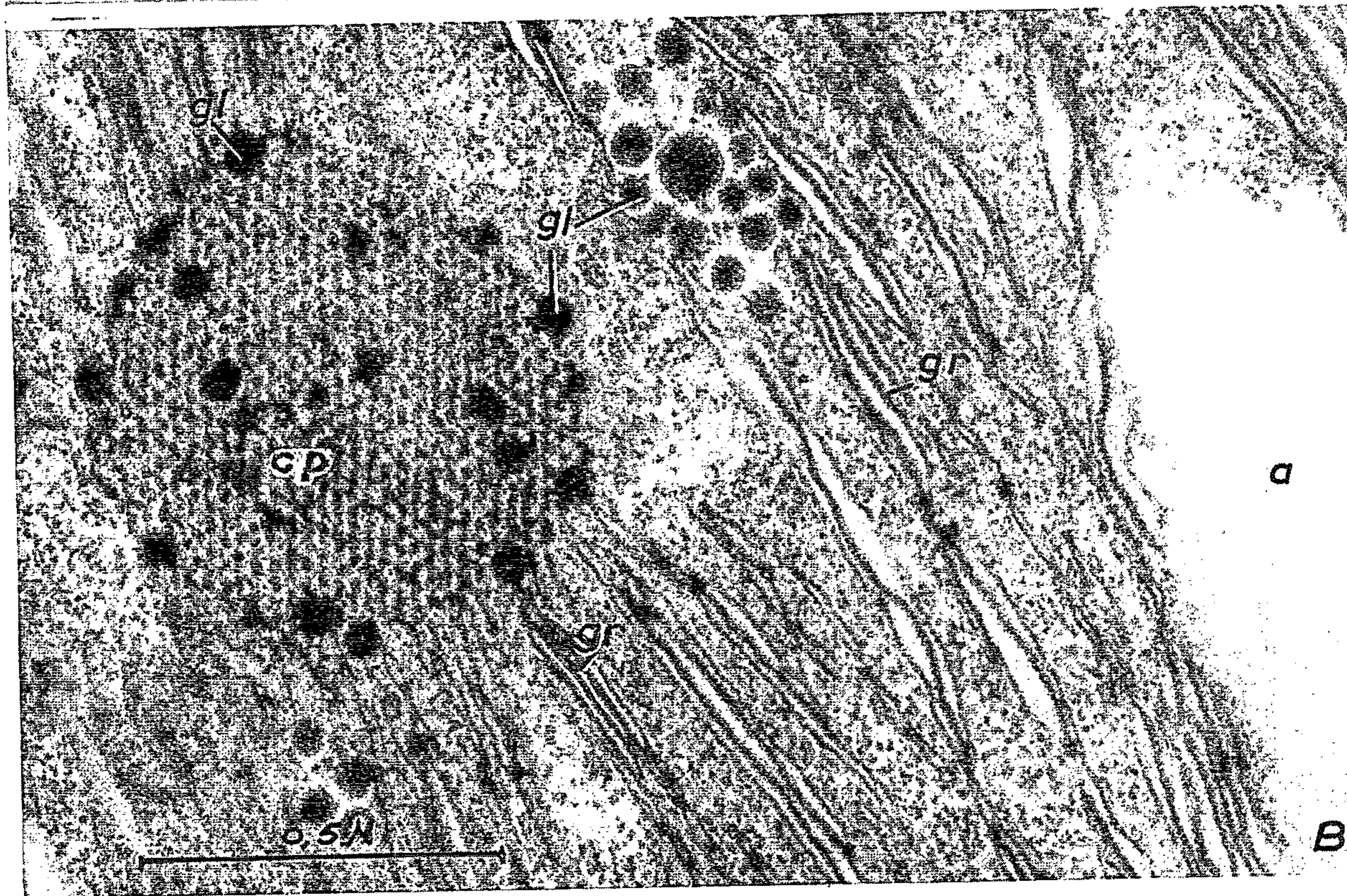
Fig. A. — Début de la régression de l'organisation granaire dans un plant âgé de 45 jours. Le nombre de disques constituant les granums est inférieur à celui qu'on relève dans la planche I, *fig.* A (G × 40 000).

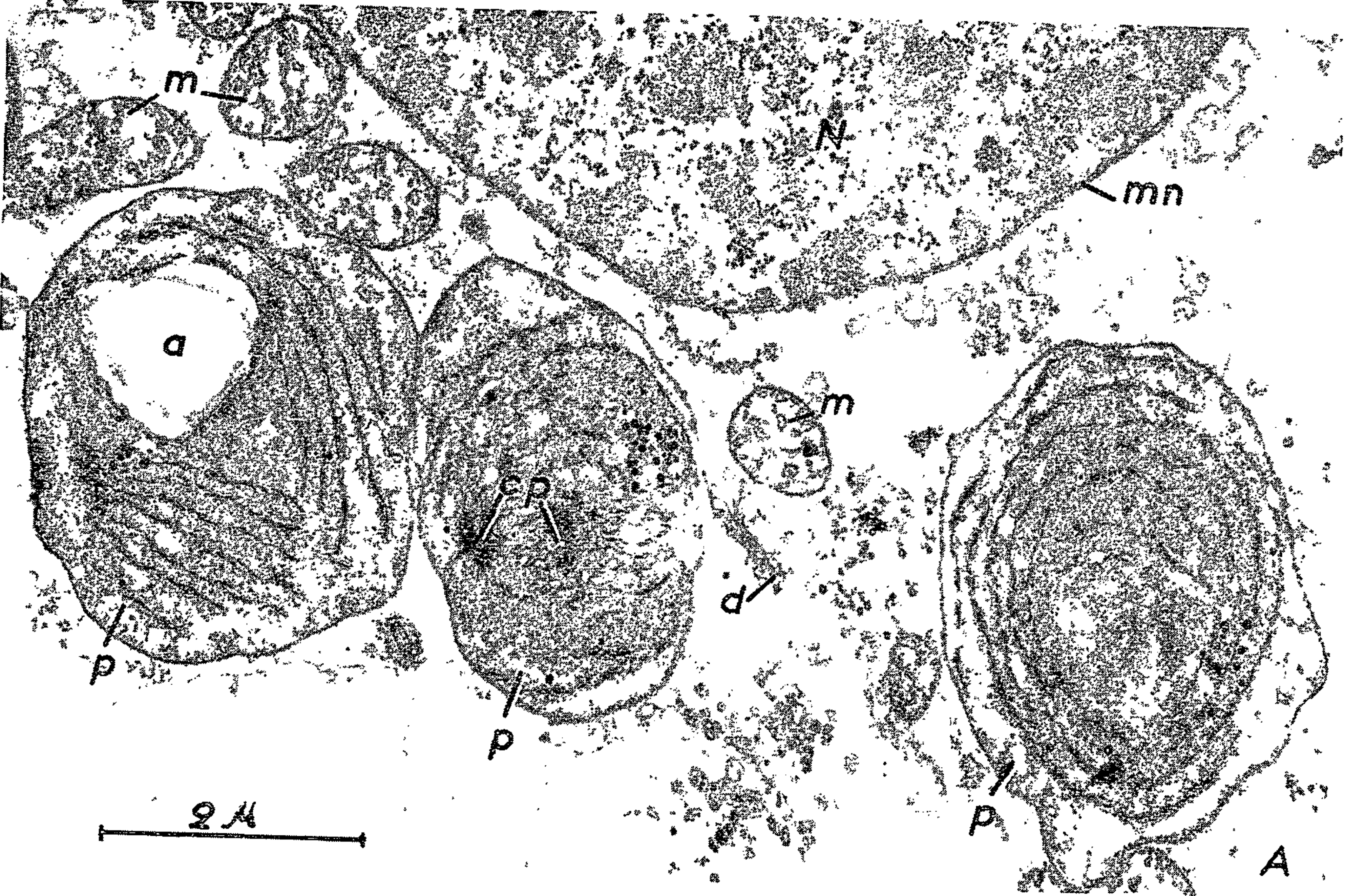
Fig. B. — Centre plastidal du chloroplaste présenté dans la figure précédente. Observer les globules osmiophiles à la périphérie et au sein même de ce centre plastidal (G × 82 500).

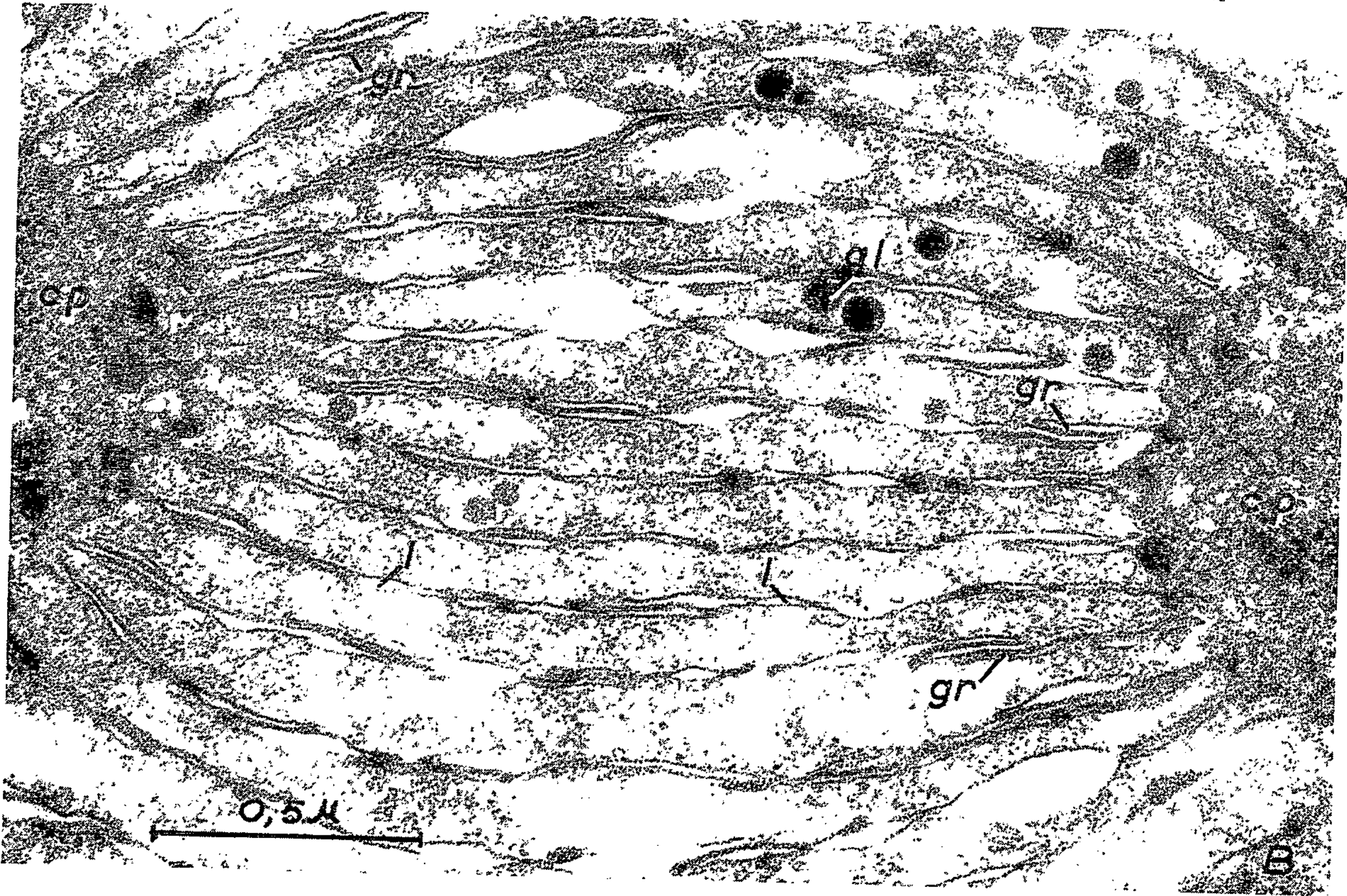

a
gr
gr
gr
0,5 μ
A

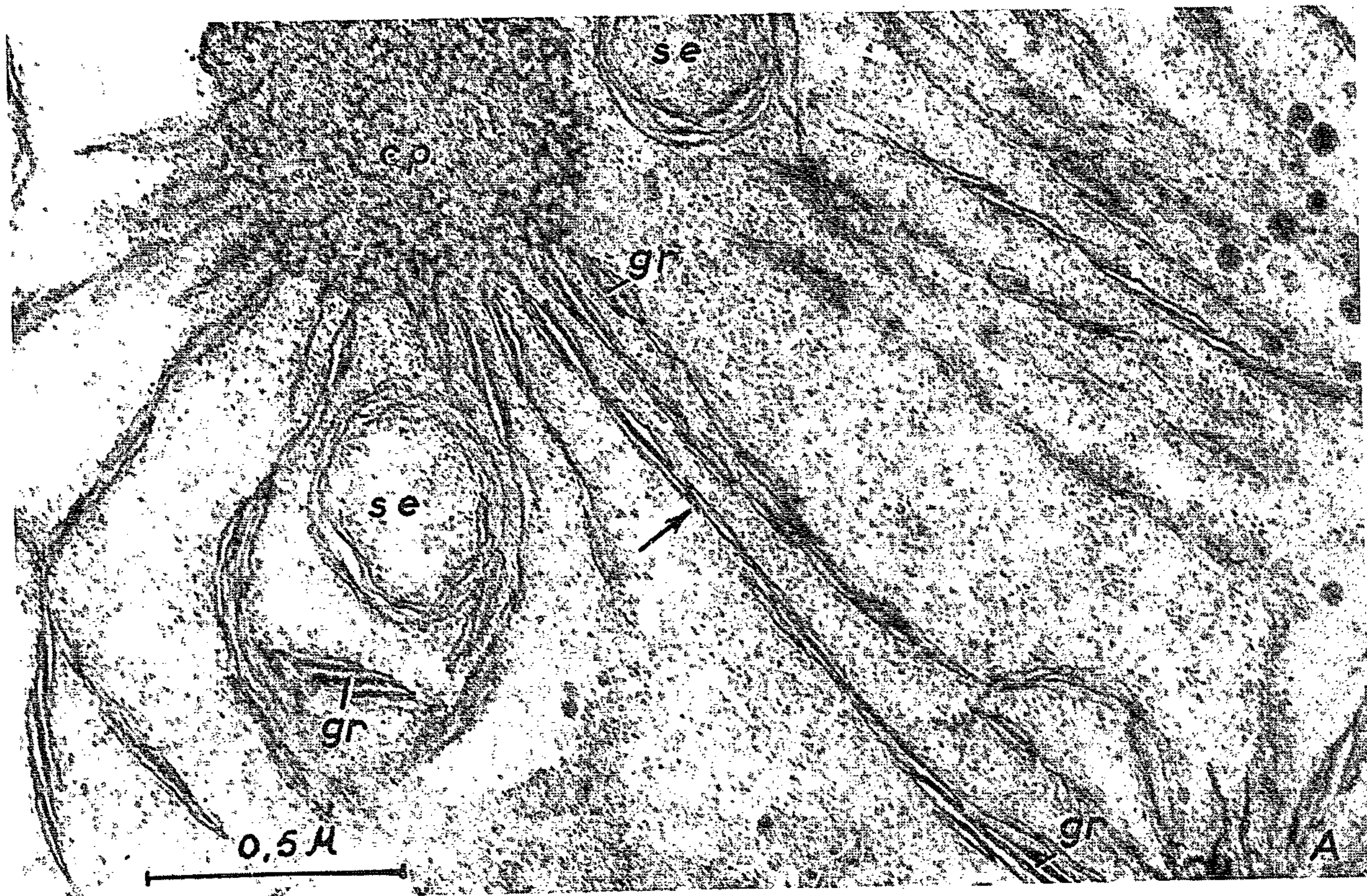

gr
gr
cp
gl
gr
l
0,5 μ
B


m.p.
m
cp
gl
gr
a
1 μ
A


gl
gl
cp
gr
gr
a
0.5 μ
B


m
m
N
mn
a
m
cp
d
p
p
p
2 μ
A


gr
cp
gl
gr
cp
l
l
gr
0,5 μ
B


s.e
c.p
gr
s.e
gr
0,5 μ
gr
A


l
l
s.e
s.e
0,5 μ
B

Planche III.

Fig. A. — Aire cytoplasmique d'une cellule du mésophylle cotylédonaire d'un plant âgé de 52 jours. Observer la régression avancée de l'organisation granaire des plastes et la présence d'amidon (*a*) dans l'un d'eux (G × 14 500).

Fig. B. — Disposition en fuseau des systèmes lamellaires, entre deux centres plastidaux. Les granums les plus développés ne comportent plus que trois disques (G × 62 000).

Planche IV.

Fig. A. — Portion d'un plaste d'un plant âgé de 65 jours. Des granums sont encore présents, en particulier autour des centres plastidaux. La flèche désigne une zone d'affrontement très réduite entre deux lamelles doubles. Certains systèmes lamellaires sont enroulés sur eux-mêmes (*se*) (G × 60 000).

Fig. B. — Plaste d'un plant âgé de 65 jours. Observer, entre deux systèmes lamellaires enroulés (*se*), de longues lamelles doubles (*l*) ne supportant que de très rares granums. Ces granums, réduits à deux disques seulement, apparaissent ici nettement formés par la superposition locale de deux lamelles doubles (flèches) (G × 60 000).

plastidaux, toujours présents, des empilements de disques caractéristiques de granums (*gr*, *pl.* IV, *fig.* A). Mais en dehors de ces territoires il n'est plus observé que des affrontements de doubles lamelles sur des zones parfois très étroites (flèches, *pl.* IV, *fig.* A et B). Dans certains cas, ces superpositions deviennent même très rares et l'organisation interne des plastes est alors constituée, pour une grande part, par de longues lamelles doubles disposées parallèlement (*l*, *pl.* IV, *fig.* B).

A côté de cette régression très poussée de l'organisation granaire, on doit noter la tendance qu'ont, à ce moment, certains systèmes lamellaires à s'enrouler sur eux-mêmes (*se*, *pl.* IV, *fig.* A et B). Cette disposition, qui apparaît très tardivement, s'étend à la presque totalité des lamelles dans des plants encore plus âgés et manifestement épuisés. Enfin, il faut indiquer qu'après 60 jours de culture à l'obscurité, l'amidon a disparu des plastes. Ceci conduit à penser que certaines modifications, dans l'organisation des plastes, ne relèvent peut-être pas directement de l'absence de lumière, mais d'une carence en substances carbonées.

Conclusions. — Des observations précédentes on peut dégager les conclusions suivantes :

1° Contrairement aux résultats obtenus par von Wettstein, la réalisation d'une structure granaire est possible à l'obscurité, au moins chez certains Végétaux supérieurs produisant de la chlorophylle en l'absence de lumière.

2° Dans les cotylédons du Pin pignon, cette organisation ne se maintient pas. Après une *différenciation* des proplastes de la plantule en chloroplastes caractérisés, on assiste ensuite à une *dédifférenciation* de ces plastes. Celle-ci est marquée par la disparition progressive et presque complète des granums, tandis que subsistent de longues lamelles doubles.

La signification des systèmes lamellaires enroulés, observés dans les plants âgés, est incertaine. Elle ne peut être, sans contestation, rapportée à la seule absence de lumière, le moment où ces formations apparaissent étant celui où les réserves amylacées disparaissent des plants.

3° La formation de chlorophylle à l'obscurité et la réalisation d'une structure granaire, qui lui est liée, ne paraissent possibles que pendant un certain temps, au début de la germination de la graine. Cette possibilité semble disparaître ensuite, mais, dans des conditions normales de culture, elle est relayée par une production de pigments chlorophylliens, et le maintien d'une organisation granaire, impliquant l'intervention de la lumière.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) H. Camefort, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2876.
(2) D. von Wettstein, *Brookaven Symposia Biology*, 2, 1958, p. 138-157.

(*Laboratoire de Botanique*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications cytochimiques saisonnières des points végétatifs dans les bourgeons de l'*Acer pseudoplatanus *L.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Catesson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le cycle d'activité des apex de l'*Acer pseudoplatanus* s'accompagne de variations de ses caractères cytochimiques. La teneur en RNA, très forte au printemps et en été, diminue en automne et en hiver, tandis que les lipides et l'amidon, qui sont rares en période de prolifération, s'accumulent en été et en automne dans les bourgeons. Ces modifications entraînent des changements cellulaires, sensibles surtout dans la moelle.

Nous avons précédemment décrit les caractères du point végétatif de l'*Acer pseudoplatanus* lors de l'édification des feuilles au printemps [(2), (3)], mais ces caractères montrent des modifications assez importantes au cours des saisons, à peu près parallèles au cycle d'activité des apex.

Les divisions reprennent en février, dans les jeunes ébauches foliaires contenues dans les bourgeons. Au début de mars, elles gagnent l'anneau initial. De nouvelles paires de feuilles se forment. A partir du mois de mai, le point végétatif initie six à sept paires d'écailles avant d'édifier, en juillet et en août, quatre à cinq paires d'ébauches foliaires qui ne se développeront qu'au printemps suivant, après avoir passé l'hiver dans le bourgeon. En même temps, une sorte de diaphragme collenchymateux se constitue au niveau de l'insertion de la dernière paire d'écailles. Les cellules médullaires situées au-dessous dégénèrent, tandis que les cellules placées au-dessus se chargent de réserves. Les initiations foliaires cessent vers la fin d'août, mais les mitoses persistent dans l'apex jusque vers la mi-décembre.

Ces variations saisonnières d'activité du point végétatif sont en partie reflétées par des modifications de la teneur en RNA. Peu de temps avant la reprise des divisions, l'anneau initial et le procambium se distinguent des territoires apicaux voisins par une plus grande richesse en RNA (*fig.* 1). La zone apicale, le méristème médullaire et la moelle sont remarquablement pauvres en RNA. Lorsque l'activité reprend, la coloration par la pyronine devient beaucoup plus intense dans l'anneau initial, les pointes des ébauches et le procambium; le méristème médullaire s'enrichit, lui aussi, en RNA, tandis que la moelle et la zone apicale demeurent très pauvres (*fig.* 2). Les zones méristématiques conservent une importante quantité de RNA tant que dure la production des feuilles et des écailles. Lorsque se forment ces dernières, la croissance en longueur se ralentit et le méristème médullaire s'appauvrit progressivement (*fig.* 3). La teneur en RNA de l'anneau initial diminue à partir de la fin d'août. En octobre (*fig.* 4), elle est redevenue semblable à celle que nous avions observée à la fin de l'hiver et le méristème médullaire est de nouveau indiscernable.

La teneur en RNA des bourgeons est donc plus forte en période d'activité qu'en période de repos, mais le parallélisme entre l'intensité de la prolifération cellulaire et la richesse en RNA n'est pas rigoureux, puisqu'en hiver, l'anneau initial et le procambium conservent une plus forte teneur en RNA que le reste du bourgeon bien que les divisions soient arrêtées partout. Il serait intéressant de savoir si ce phénomène indique que l'anneau initial et le procambium demeurent le lieu de synthèses plus actives même pendant la durée de la dormance ou bien si ces zones gardent seulement une sorte de « réserve » de RNA-cytoplasmique. De toutes manières, l'arrêt de la prolifération dû à la dormance et conservant les RNA est tout autre que l'arrêt de prolifération des cellules d'un organe en vie active qui entraîne la diminution de la teneur en RNA.

Ces variations de la teneur en RNA sont accompagnées de modifications inverses de la teneur en substances de réserves des apex. La technique de Meves montre que, au moment de la reprise d'activité des points végétatifs, les lipides sont abondants dans la zone apicale, surtout dans le corpus, ainsi que dans la moelle; ils existent en moindre quantité dans le méristème médullaire et le parenchyme des ébauches; ils sont rares dans l'anneau initial et le procambium (*fig.* 5). A mesure que s'initient

EXPLICATION DES FIGURES.

Le trait d'échelle sur chaque figure représente 100 μ.

Fig. 1 à 4. — Variations saisonnières de la teneur en RNA des points végétatifs (FAA; vert de méthyle, pyronine) (G × 150 environ).

Fig. 1. — 1er mars : méristème médullaire difficile à distinguer; anneau initial e, initiums de la cinquième paire de feuilles plus riches en RNA que les autres régions de l'apex.

Fig. 2. — 9 avril : méristème médullaire net; anneau initial et jeunes primordiums de la sixième paire de feuilles plus riches en RNA qu'au début de mars.

Fig. 3. — 12 juin : anneau initial et initiums de la cinquième paire d'écailles encore riches en RNA, le méristème médullaire s'est appauvri.

Fig. 4. — 11 octobre : diminution de la teneur en RNA de l'anneau initial et des initiums (cinquième paire de feuilles estivales); le méristème médullaire est, de nouveau presque indiscernable.

Fig. 5 à 8. — Variations saisonnières de la teneur en lipides des points végétatifs (Meves; rouge de ruthénium (G × 350 environ). Les petits grains noirs, dans les cellules, représentent les globules lipidiques; les taches sombres, un peu plus importantes, sont les nucléoles (ou les noyaux).

Fig. 5. — 20 mars : lipides abondants dans la zone apicale, le méristème médullaire et la moelle.

Fig. 6. — 3 mai : les lipides ont presque totalement disparu de l'apex.

Fig. 7. — 12 juillet : les lipides redeviennent visibles dans la zone apicale; ils sont inexistants dans la moelle.

Fig. 8. — 15 octobre : les lipides s'accumulent de nouveau dans la moelle.

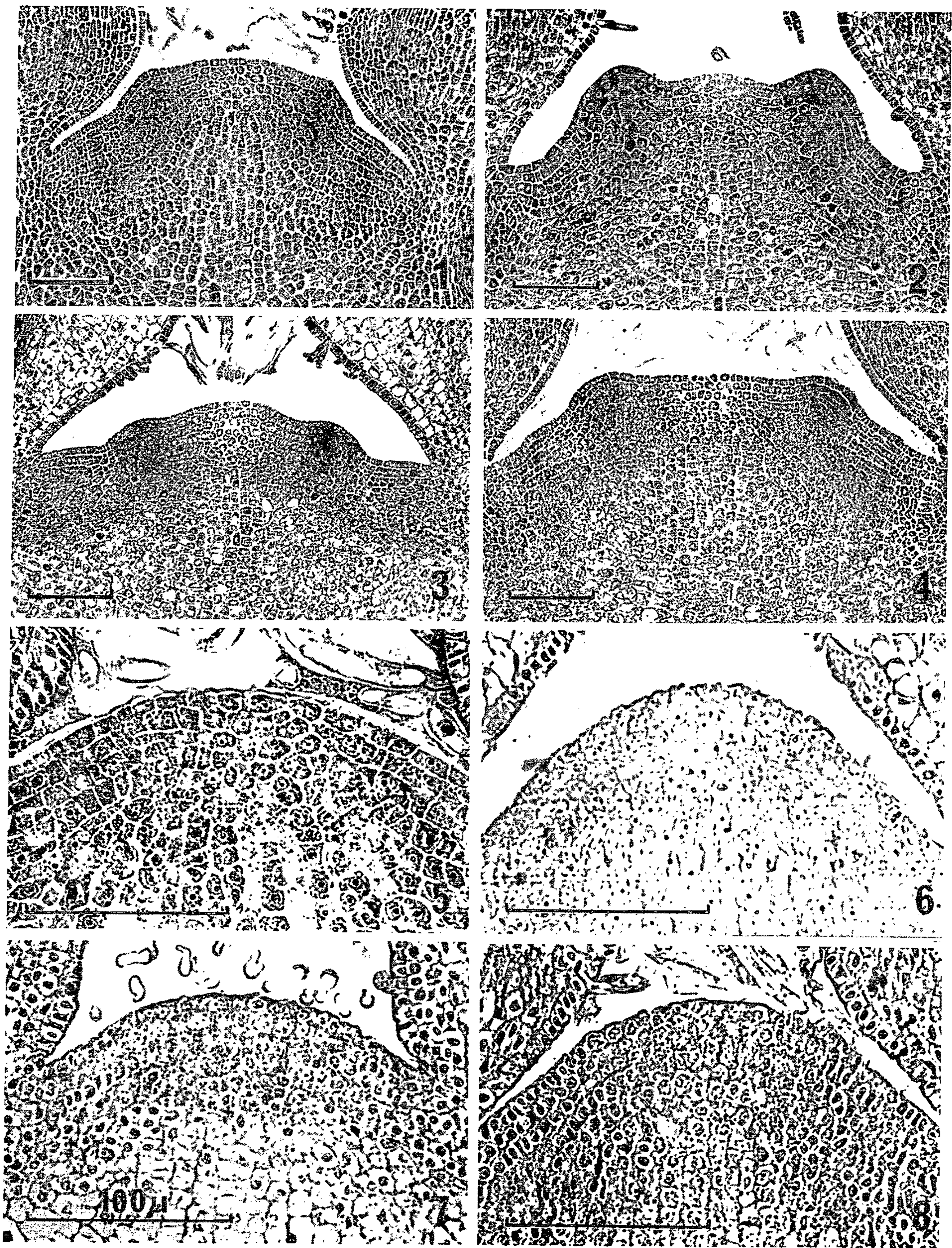
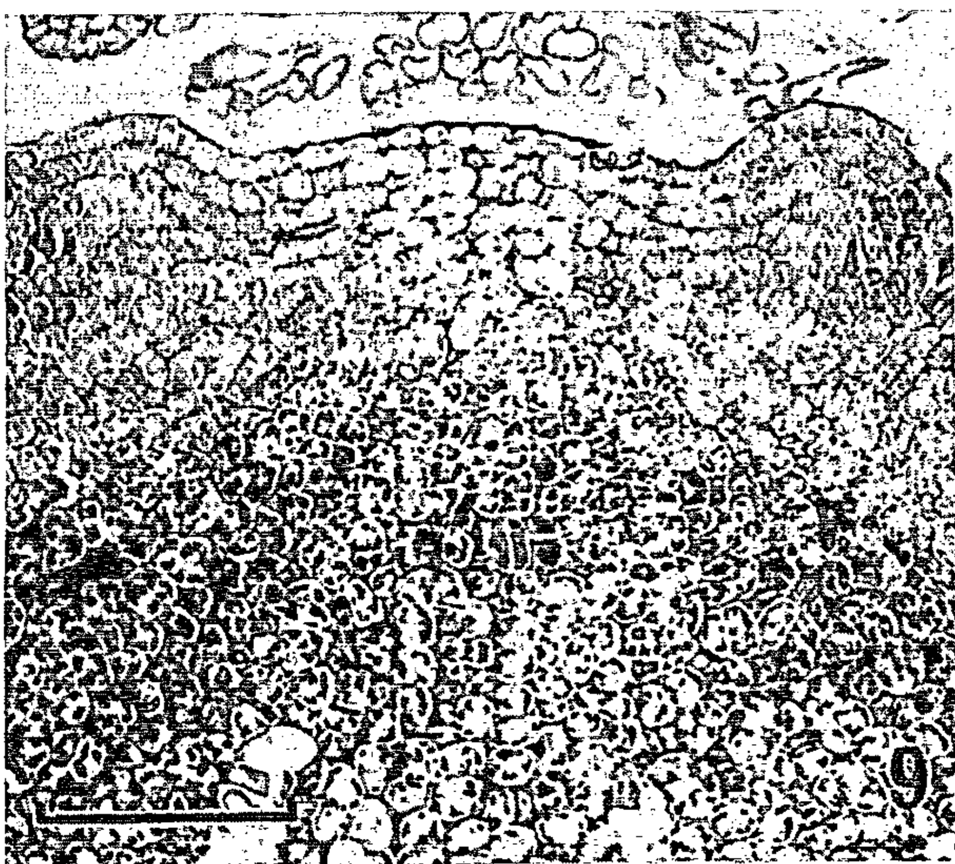
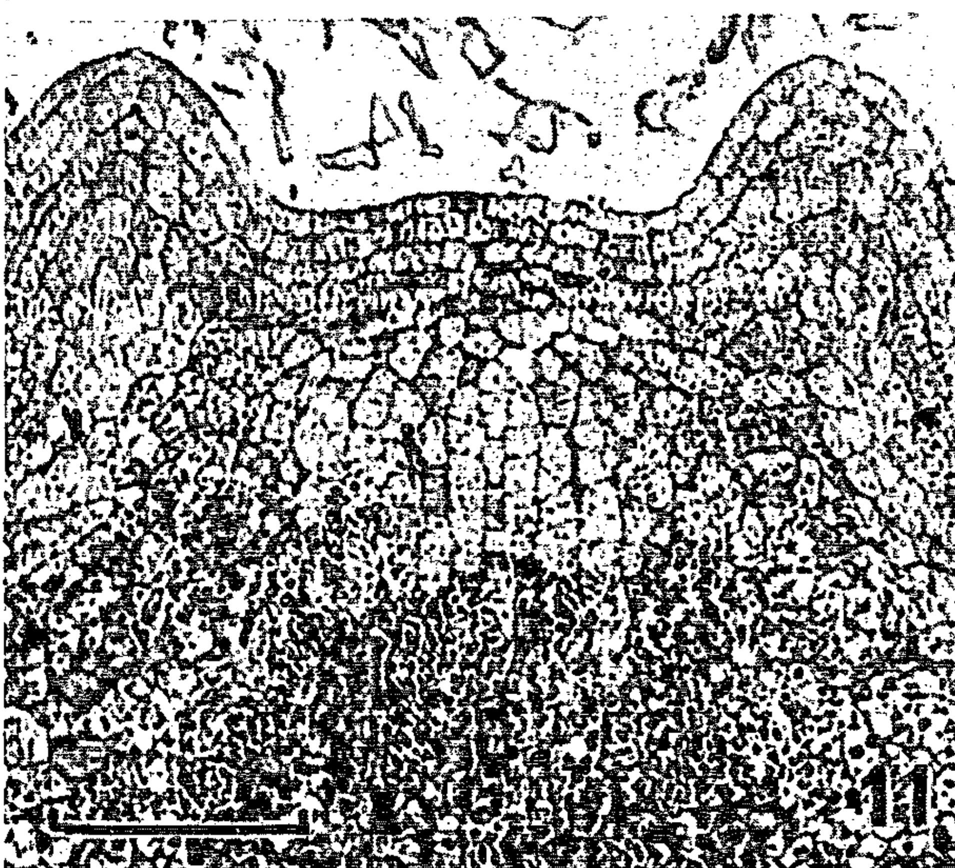
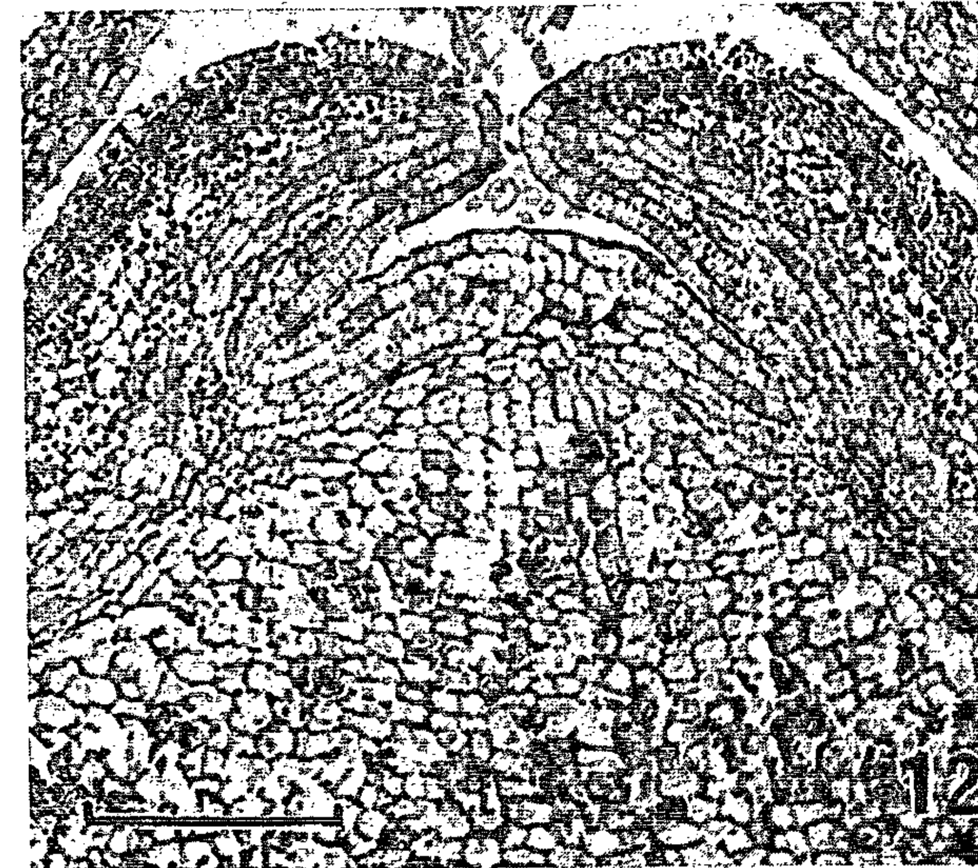

1
2
3
4
5
6
7
100 μ
8

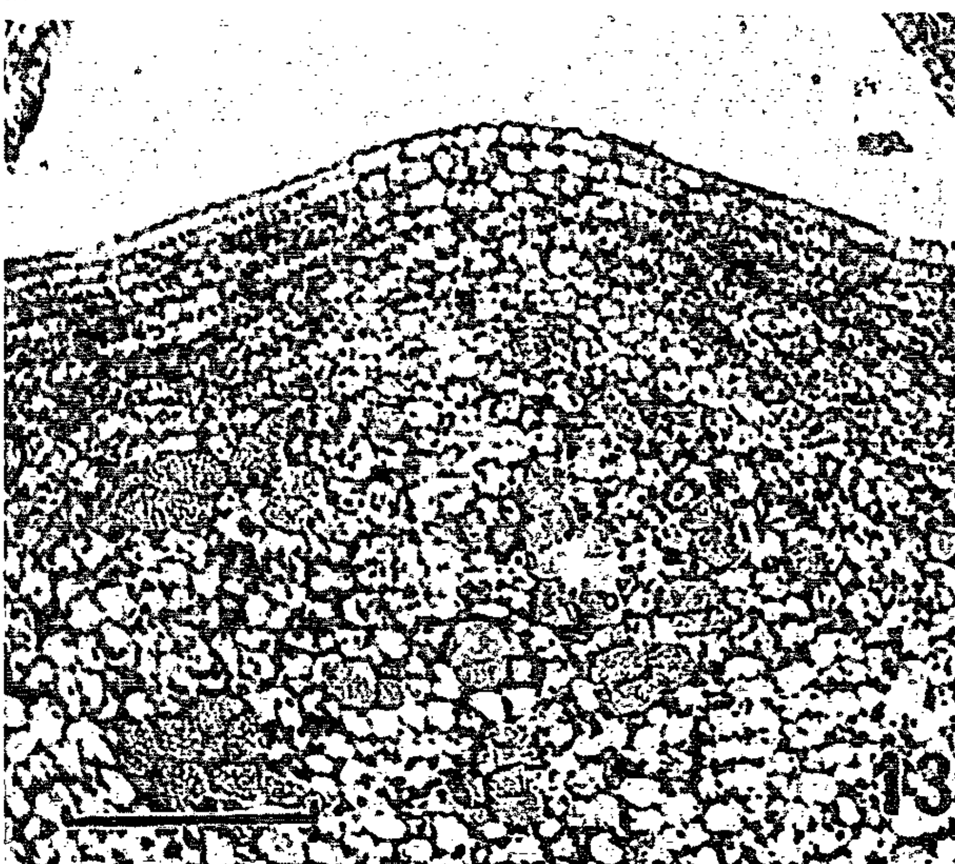
Planche II.











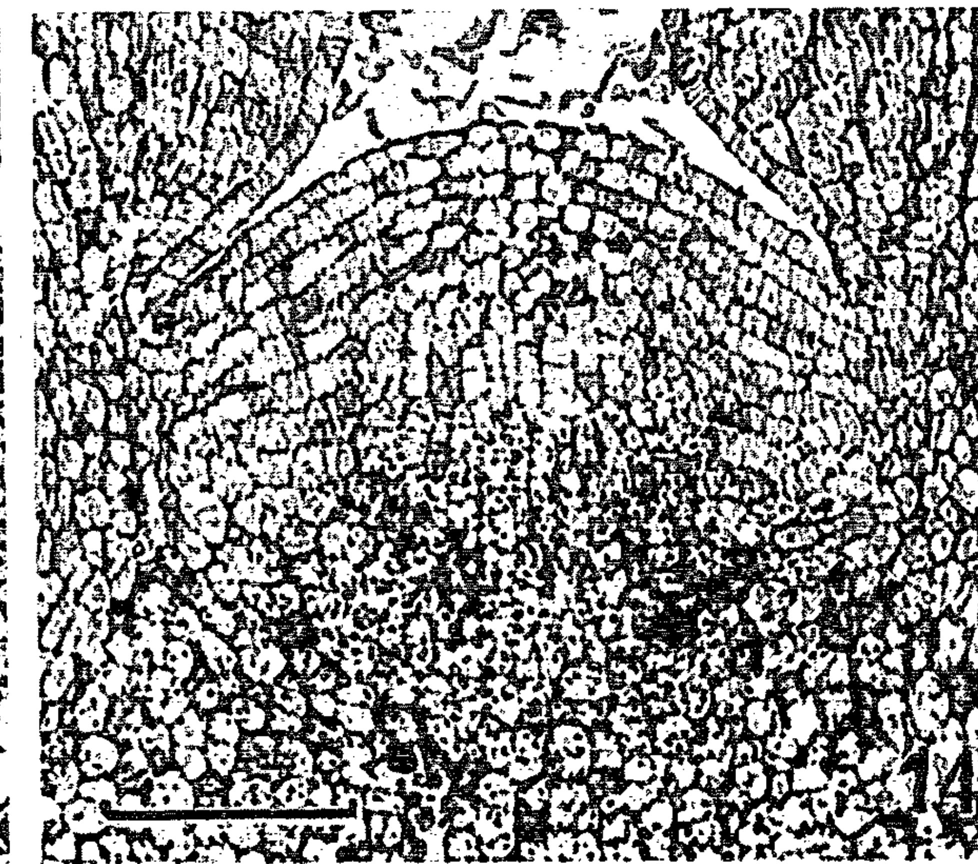


Fig. 9 à 14. — Variations saisonnières de la teneur en amidon des points végétatifs (Regaud; Mac Manus). Les granulations noires représentent les grains d'amidon (G × 200 environ).

Fig. 9. — 11 décembre : amidon abondant dans la moelle, absent de la zone apicale, de l'anneau initial, ainsi que des jeunes primordiums de la cinquième paire de feuilles.

Fig. 10. — 24 mars : l'amidon est devenu plus abondant dans la moelle et il envahit le sommet de l'apex, surtout la zone apicale axiale (initiation de la sixième paire de feuilles).

Fig. 11. — 29 mars : l'amidon est toujours abondant dans la moelle, mais il diminue dans la zone apicale (surrection des primordiums de la sixième paire de feuilles).

Fig. 12. — 19 mai : l'amidon existe dans le parenchyme dorsal des ébauches de la deuxième paire d'écailles, mais il a presque disparu de l'apex.

Fig. 13. — 5 juin : amidon présent de nouveau dans l'apex, au moment où va s'initier la première paire d'ébauches foliaires estivales.

Fig. 14. — 5 septembre : amidon présent dans la moelle, mais absent de la zone apicale; le point végétatif est entouré par les ébauches de la troisième paire de feuilles estivales.

de nouvelles feuilles, les lipides sont utilisés : ils disparaissent d'abord de l'anneau initial, du méristème médullaire et de la moelle, et, en dernier lieu, de la zone apicale. Au début de mai (*fig.* 6), les lipides sont presque totalement absents des bourgeons. Lorsque le rythme des initiations se ralentit, les lipides s'accumulent de nouveau dans la zone apicale (*fig.* 7), mais ils ne se rencontrent pas en quantité appréciable dans la moelle et le méristème médullaire avant le mois de septembre (*fig.* 8). Cette accumulation continue progressivement jusqu'en décembre; la répartition et la teneur des lipides apicaux sont alors sensiblement celles que nous avons décrites pour le début du printemps.

Des modifications analogues de la teneur en amidon existent dans les bourgeons. En hiver (*fig.* 9), le sommet de l'apex, zone apicale, méristème médullaire et anneau initial, ainsi que le procambium des ébauches, renferment très peu d'amidon. Par contre, les plastes amylifères sont nombreux dans toute la moelle et le parenchyme des jeunes feuilles. Au début de mars, l'amidon envahit tout le point végétatif (*fig.* 10). A mesure que le rythme des divisions augmente dans l'apex, cet amidon est utilisé par les cellules tout d'abord dans l'anneau initial et le méristème médullaire (*fig.* 11); il persiste plus longtemps dans la zone apicale [3]. Il a presque totalement disparu des territoires apicaux en mai (*fig.* 12). Au début de juin, le rythme des initiations se ralentit et les cellules apicales élaborent de nouveau de l'amidon. Il est alors présent un peu partout dans l'apex (*fig.* 13); l'amidon disparaît de nouveau du sommet de l'apex pendant que s'édifient les feuilles estivales. Au contraire, les plastes amylifères des cellules médullaires continuent à grossir. La répartition de l'amidon qu'on observe en septembre (*fig.* 14) subsiste sans grandes modifications jusqu'en février.

Comme les lipides, l'amidon s'accumule de préférence dans les régions les moins méristématiques de l'apex. Le procambium, en particulier, semble ne jamais contenir d'amidon et sa teneur en lipides est toujours faible. L'anneau initial et le méristème médullaire présentent également une faible teneur en lipides toute l'année; l'amidon se rencontre dans ces territoires de manière à tout à fait transitoire (mars et juin).

Les variations de l'activité proliférateur, l'accumulation et l'utilisation des substances de réserves retentissent plus ou moins sur les caractères cellulaires des diverses régions de l'apex. Dans la zone apicale, l'anneau initial et le méristème médullaire, les principales modifications se traduisent par des phases de différenciation et de dédifférenciation des plastes. Dans la moelle, ces phénomènes sont plus accentués et sont compliqués par la différenciation des cellules formant le diaphragme collenchymateux.

Nous n'avons pas observé chez l'*Acer pseudoplatanus* de variations sensibles de la taille et de la forme des points végétatifs en liaison avec l'activité ou l'inactivité apicales. Par contre, des modifications cytologiques et cytochimiques se produisent dans les bourgeons au cours du cycle annuel. Elles sont à rapprocher de celles qui se produisent dans le cambium de ce même *Acer pseudoplatanus* (4). Nous nous proposons de comparer ultérieurement de façon plus précise les variations saisonnières du cambium et celles des bourgeons et de montrer comment elles s'accordent avec les processus physiologiques mis en jeu par la résistance au froid et la dormance.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) H. Camefort, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 17, 1956, p. 1-185.
(2) A. M. Catesson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1709.
(3) A. M. Catesson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2418.
(4) A. M. Catesson, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3462.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Incorporation et métabolisation du chloramphénicol dans les tissus végétaux.* Note (*) de MM. **Jean Lacharme** et **Georges Nétien**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le chloramphénicol est métabolisé lentement par les cultures de tissus végétaux. Au cours de la transformation du chloramphénicol en 1 (*p*-nitrophényl) 2-amino 1.3-propanediol il apparaît deux substances intermédiaires, la dégradation semblant affecter le seul groupement dichloracétyle.

L'effet du chloramphénicol est surtout étudié à travers les troubles biochimiques qu'il provoque [Molotkovskij et Smirnov ([1]), Gale ([2])] mais le sort de la molécule livrée à la matière vivante ne semble pas avoir été envisagé si ce n'est chez l'animal; actuellement nous connaissons deux produits d'élimination : le *d*-thréo 1-(*p*-nitrophényl) 2-amino 1.3-propanediol et un ester glycuronique du chloramphénicol.

Les transformations initiales du chloramphénicol au sein de la cellule végétale font l'objet de la présente Note.

Technique expérimentale. — Le matériel végétal utilisé comprend des cultures *in vitro* de fragments de parenchyme vasculaire de tubercules de *Helianthus tuberosus* L. (var. fuseau) et des cultures de tissus de racine de *Daucus Carota* L. (souche Gautheret et souche Heller) entretenues sur milieu de Heller, en présence d'acide β-indolyl-acétique ($3 . 10^{-7}$); le chloramphénicol en solution à 1 ‰ est ajouté en surface du milieu gélosé (1 ml) après ensemencement des cals; ce procédé a pour but d'éviter l'altération partielle de l'antibiotique lors de la stérilisation des milieux. Les cultures sont placées durant un mois en salle climatisée, à température de 22°C, éclairées régulièrement par des lampes Phytor L. F. 40. En cours d'expérience chaque prise d'essai correspond à un lot, pris au hasard, de 10 individus. En fin d'expérience, cinq cals sont repiqués sur milieu neuf pour s'assurer de la survie des tissus; en effet, même à si haute concentration le chloramphénicol se comporte comme un élément cytostatique, non cytocide.

Analyses et titrages sont faits sur des extraits alcooliques concentrés obtenus après broyage et homogénéisation des tissus en présence d'éthanol absolu. Les concentrations de solvant et les filtrations successives éliminent une grande partie des substances alcoolosolubles sans entraîner de produits dérivés de l'antibiotique.

L'analyse chromatographique est réalisée sur gel de silice en couche mince, selon une technique que nous avons décrite ([3]). La comparaison de l'intensité de coloration des taches, à la limite de sensibilité, permet d'évaluer les quantités de substances métabolisées. Toutefois pour des dosages plus précis, nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique comportant une détermination des densités optiques à 272 mμ et en prenant

pour coefficient d'absorption celui du chloramphénicol dans cette longueur d'onde.

Résultats. — L'absorption et l'accumulation du chloramphénicol sont assez lentes. Le tableau suivant exprime, en milligrammes, les quantités de chloramphénicol absorbées par 100 grammes de tissus frais au cours des heures suivant son administration :

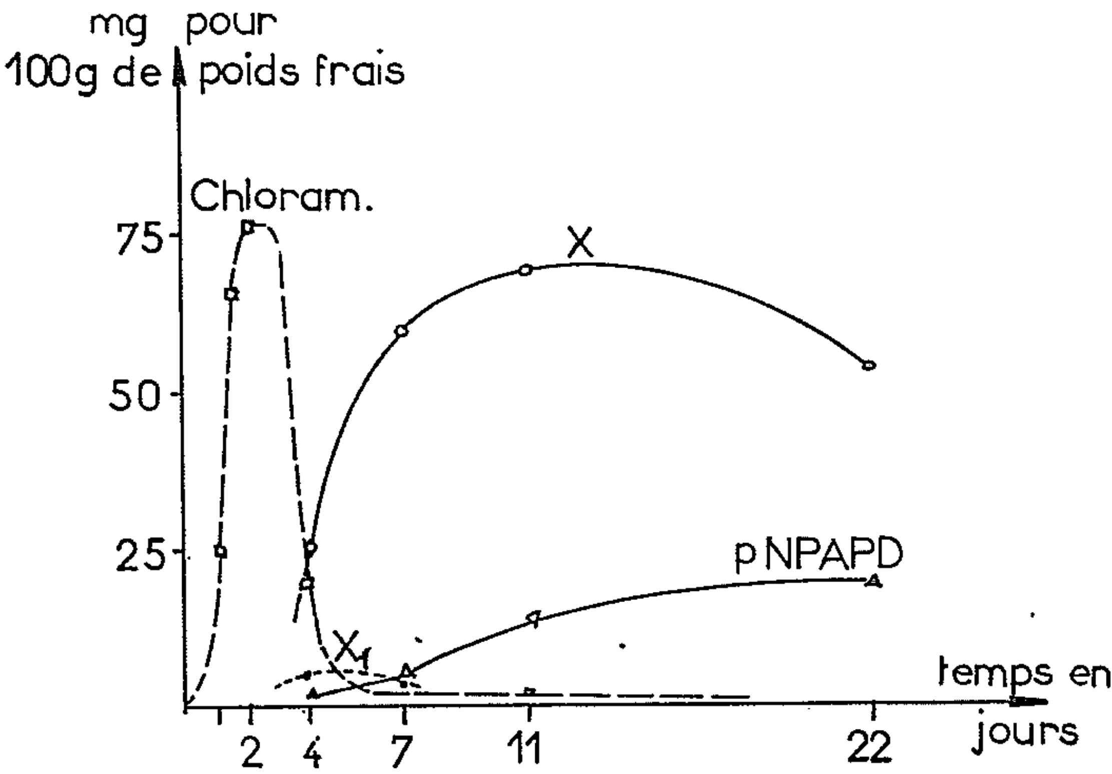
	18 h 30 mn.	24-26 h.	42 h.	50 h 30 mn.
Carottes (souche Gautheret)......	32 mg	79 mg	105 mg	92 mg
Carottes (souche Heller).........	12 »	20 »	49 »	55 »
Topinambour....................	9 »	25 »	66 »	77 »

Les différences de concentration d'antibiotique dans les deux souches de tissus de carotte proviennent d'une différence quant au poids des cals choisis en début d'expérience. Le poids moyen des cals de la souche Gautheret était de 0,190 g et celui de la seconde de 2 g environ. Les fragments de Topinambour pesaient 0,800 g.

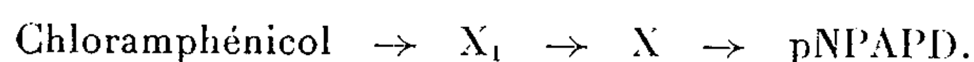
Des analyses et dosages faits, les 4e, 7e, 11e, 22e et 29e jours sur des lots homogènes de 10 individus dans les diverses séries d'expériences, montrent une disparition rapide de l'antibiotique avec l'apparition simultanée de produits de métabolisation à groupement nitrophényl très stables.

Sur l'ensemble du temps d'expérience, l'analyse chromatographique permet de mettre en évidence, en quantités relatives variables, quatre composés : chloramphénicol, *p*-nitrophényl amino propanediol (pNPAPD) et deux substances inconnues X et X_1, l'une X, en quantité importante, l'autre X_1 en quantité plus faible et apparente surtout dans les premiers temps de culture des tissus.

Le titrage des groupements « nitrophényl » nous a permis de suivre en fonction du temps, les variations de concentrations de ces quatre substances, variations toutes comparables à celles intéressant les cultures de Topinambour, dont le graphique est reproduit ci-après :

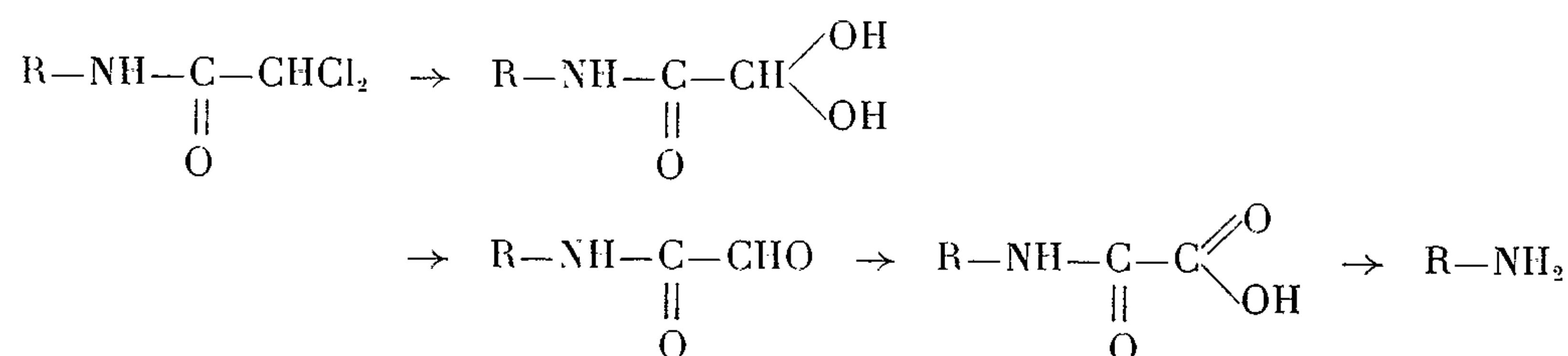


Cette analyse cinétique fait envisager la transformation du chloramphénicol selon le processus



Bien qu'apparentes, les substances X et X_1 n'ont pu être isolées en quantité suffisante pour qu'il ait été possible d'en élucider la structure. Toutefois des réactifs tels la dinitrophénylhydrazine et la fuchsine bisulfitée nous font admettre une fonction aldéhydique pour X_1. La substance X se comporte comme un acide (Rf de 0,70 en milieu acide, de 0,30 en milieu ammoniacal). D'autre part, l'hydrolyse chlorhydrique de X conduit à la formation de pNPAPD.

Conclusions. — L'étude cinétique de formation des substances X_1 et X d'une part, le comportement physique et l'analyse élémentaire de ces composés d'autre part nous incitent à envisager, dans les premiers temps une métabolisation du chloramphénicol telle que la seule chaîne dichloracétyle serait affectée. Compte tenu des faits expérimentaux, il semble que la cellule végétale soit capable de métaboliser ainsi l'antibiotique :



R—NH_2 représentant la base du chloramphénicol.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Ju. Molotkovskij et A. M. Smirnov, *Fiziol. Rasten. S. S. R. R.*, 10, 1963, p. 325-333.

(2) E. F. Gale, *Pharmacol. Rev.*, 15, 1963, p. 481-530.

(3) J. Lacharme et G. Nétien, *Bull. Tr. Soc. Pharm. Lyon*, 1, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Botanique, Faculté de Médecine et Pharmacie, 8, avenue Rockefeller, Lyon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Interaction de l'auxine et de la gibbérelline sur la rhizogenèse des boutures de Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note (*) de

M. **Bernard Julliard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La gibbérelline stimule fortement la rhizogenèse des boutures de Vigne en l'absence de bourgeon et à l'obscurité. En présence d'auxine cet effet diminue, puis s'inverse. La polarité des néoformations de racines est annulée par les fortes concentrations d'auxine appliquées à l'apex et rétablie par la gibbérelline. En présence d'un bourgeon évoluant à la lumière, la gibbérelline ne produit plus de stimulation de la rhizogenèse mais elle intervient indirectement en affectant le débourrement.

L'intervention de l'auxine dans les phénomènes de rhizogenèse est connue depuis les travaux de Thimann et Went ([8]). Ceux-ci pensèrent même, pendant un certain temps, que la « rhizocaline » s'identifiait à l'auxine. Il devint rapidement évident que l'auxine n'agit pas seule et qu'à côté de facteurs trophiques interviennent des facteurs mobiles, donc hormonaux [Bouillenne ([2])].

La gibbérelline est connue pour inhiber la rhizogenèse [Alley ([1]), Konishi ([6]), Kato ([5])] et la croissance des racines [Kato ([5])]. La présence de la gibbérelline décelée chez certains *Vitis vinifera* par Coombe ([3]) jointe au fait qu'Alley ([1]) travailla à une concentration manifestement non physiologique, nous ont conduit à entreprendre cet essai. Il a été réalisé d'une manière factorielle :

1. Présence ou absence de bourgeon en croissance.
2. Acide indolyl-β-acétique à huit doses (5.10^{-6} à $3,2.10^{-4}$).
3. Gibbérelline à quatre doses (absence et 10^{-7} à 10^{-5}).

Les boutures ont été prélevées, fin janvier, sur des sarments aoûtés du cépage *Chasselas blanc* à raison de trois répétitions de 20 boutures par traitement élémentaire. Le trempage d'une durée de 24 h a eu lieu à l'obscurité dans une atmosphère saturée d'eau. Pendant toute la durée de l'essai, la température a été maintenue à 25°C. La nutrition minérale a été assurée par une solution nutritive que nous avons mise au point pour l'élevage des vignes issues de semis. Le contrôle a eu lieu 35 jours après la mise en culture.

A. *Rhizogenèse sur les boutures éborgnées, à l'obscurité.* — Sur le tableau I figurent les résultats en nombre moyen de racines par bouture. Les hormones ayant été appliquées à l'apex on constate qu'à partir de la concentration en auxine de 8.10^{-5} de nombreuses racines se forment à l'apex. Le nombre de celles-ci croît avec la dose d'auxine et décroît très fortement avec celle de gibbérelline. Si l'on établit le rapport entre le nombre de racines

formées à l'apex et le nombre total de racines par bouture, autrement dit : si l'on considère la polarité des néoformations, on constate (tableau II) que celle-ci décroît avec la concentration en auxine; elle est même inversée

TABLEAU I.

Nombre moyen de racines par bouture éborgnée à l'obscurité en fonction de la dose d'auxine et de gibbérelline (moyenne de 60 boutures).

Gibbérelline.		A. I. A. 0.	5.10⁻⁶.	1.10⁻⁵.	2.10⁻⁵.	4.10⁻⁵.	8.10⁻⁵.	1,6.10⁻⁴.	3,2.10⁻⁴.
0.	*a*.....	0	0	0	0	0	5,94	3,73	13,08
	b.....	0,15	0,38	0,48	0,60	1,63	7,94	8,65	9,66
	T.....	0,15	0,38	0,48	0,60	1,63	13,88	12,38	22,74
1.10^{-7}.	*a*.....	0	0	0	0	0,01	0,84	1,96	8,38
	b.....	0,70	0,65	1,17	1,45	2,98	4,28	6,71	9,93
	T.....	0,70	0,65	1,17	1,45	2,99	5,12	8,67	18,31
1.10^{-6}.	*a*.....	0	0	0	0	0	0,13	0,25	4,00
	b.....	0,10	0,22	0,35	0,87	0,65	2,20	3,53	10,33
	T.....	0,10	0,22	0,35	0,87	0,65	2,33	3,78	14,33
1.10^{-5}.	*a*.....	0	0	0	0	0	0	0,02	0,43
	b.....	0,08	0,08	0,03	0	0,08	0,97	0,58	6,18
	T.....	0,08	0,08	0,03	0	0,08	0,97	0,60	6,61

a, apex de la bouture; *b*, base de la bouture; T, total.

TABLEAU II.

Pourcentage de racines formées à l'apex des boutures éborgnées en fonction des concentrations d'auxine et de gibbérelline à l'obscurité.

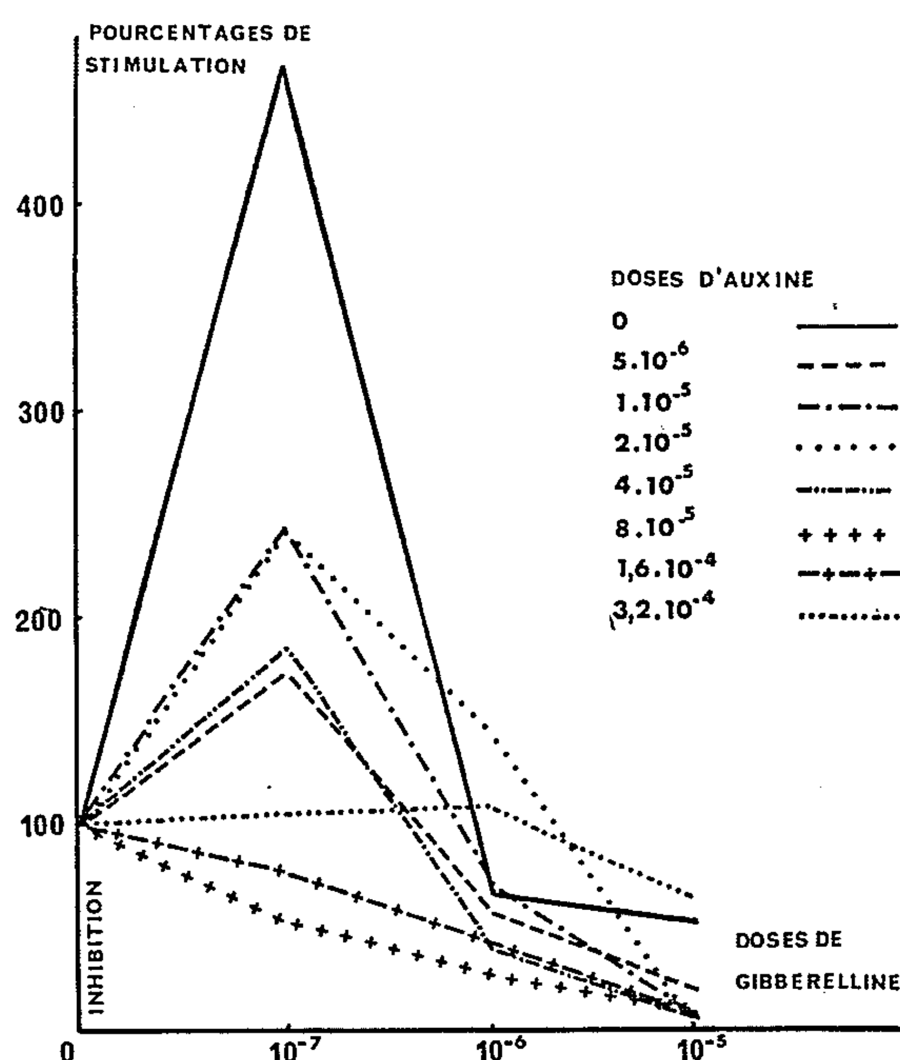
Gibbérelline.	Auxine. 0.	5.10⁻⁶.	1.10⁻⁵.	2.10⁻⁵.	4.10⁻⁵.	8.10⁻⁵.	1,6.10⁻⁴.	3,2.10⁻⁴.
0..............	0	0	0	0	0	43	30	57
1.10^{-7}.........	0	0	0	0	0,3	16	23	46
1.10^{-6}.........	0	0	0	0	0	5	7	28
1.10^{-5}.........	0	0	0	0	0	0	3	6

à $3{,}2.10^{-4}$ puisque 57 % des racines se trouvent à l'apex. Par contre, la polarité croît très fortement avec la dose de gibbérelline. Évidemment, ce phénomène n'est décelable qu'à partir du moment où apparaissent des racines à l'apex, c'est-à-dire aux fortes teneurs d'auxine, mais il pose peut-être le problème de l'intervention de la gibbérelline dans le problème de la polarité ou plus exactement de la possibilité d'une interaction auxine-gibbérelline dans les manifestations de la polarité. Précisons que les racines sont localisées, soit à l'apex, soit à la base, soit aux deux pôles, mais jamais réparties uniformément tout au long de la bouture. Le nombre de racines néoformées à la base des boutures croît avec la dose d'auxine

d'une manière sensiblement linéaire. La gibbérelline à 1.10^{-7} est très fortement stimulatrice en l'absence d'auxine exogène. L'importance de la stimulation décroît avec la dose d'auxine. Le graphique de la figure 1 met cette interaction particulièrement en évidence. On constate que les courbes se répartissent en deux familles :

— les courbes relatives aux doses d'auxine de 0 à 4.10^{-5} qui présentent toutes un maximum pour 1.10^{-7} de gibbérelline;

— et celles relatives aux doses d'auxine supérieures à 8.10^{-5} qui sont sensiblement rectilignes. Il est à remarquer que l'inhibition due à la gibbérelline est la plus forte à la concentration de 8.10^{-5} d'auxine et que si



Pourcentages de stimulation ou d'inhibition de la rhizogenèse en fonction de la concentration en gibbérelline à différents niveaux auxiniques.

la dose d'auxine est quadruple la gibbérelline ne semble pratiquement plus intervenir qu'à la concentration maximale.

B. *Boutures à un bourgeon évoluant à la lumière.* — Les résultats du tableau III ne tiennent compte que des boutures débourrées. On remarque le niveau élevé de la rhizogenèse (7,73 chez le témoin), et l'inhibition par les doses moyennes d'auxine. La gibbérelline exogène est d'emblée inhibitrice, sauf peut-être en l'absence d'auxine. Le bourgeon en croissance produit un stimulus [Julliard ([4])] que l'auxine ne remplace pas entièrement. On pourrait donc interpréter ces résultats en supposant, qu'en sus de l'auxine, le bourgeon en croissance produit de la gibbérelline. La gibbérelline exogène, ajoutée à celle émanant du bourgeon, atteindrait d'emblée le seuil inhibiteur par excès.

TABLEAU III.

Nombre moyen de racines par bouture débourrée en fonction des concentrations d'auxine et de gibbérelline.

Gibbérelline.	Auxine. 0.	5.10⁻⁶.	10⁻⁵.	2.10⁻⁵.	4.10⁻⁵.	8.10⁻⁵.	1,6.10⁻⁴.	3,2.10⁻⁴.
0..........	7,73	5,77	6,24	4,03	6,38	9,08	10,77	ND(*)
10⁻⁷.......	9,26	4,67	6,13	5,08	3,59	6,00	7,86	ND
10⁻⁶.......	4,06	2,35	3,14	2,93	2,50	2,50	ND	ND
10⁻⁵.......	1,00	ND	ND	ND	2,60	ND	ND	ND

(*) ND, absence de débourrement.

TABLEAU IV.

Influence de l'auxine et de la gibbérelline sur le pourcentage du débourrement.

Gibbérelline.	Auxine. 0.	5.10⁻⁶.	10⁻⁵.	2.10⁻⁵.	4.10⁻⁵.	8.10⁻⁵.	1,6.10⁻⁴.	3,2.10⁻⁴.
0............	32	45	48	43	57	40	30	0
10⁻⁷.........	38	57	48	40	37	27	25	0
10⁻⁶.........	27	23	45	25	5	3	0	0
10⁻⁵.........	2	0	0	0	5	0	0	5

L'auxine et la gibbérelline interviennent également sur le débourrement et donc indirectement sur la rhizogenèse (tableau IV). La dormance naturelle n'était pas entièrement levée puisque le débourrement n'a pas excédé 32 % chez le témoin, et la douceur de l'hiver est à rapprocher de ce fait. En l'absence d'apport de gibbérelline, le maximum de débourrement s'observe à 4.10^{-5} d'auxine et à $3,2.10^{-4}$ plus aucun débourrement n'a lieu. A 10^{-6} de gibbérelline, ce même maximum s'observe à 5.10^{-6} d'auxine, à 10^{-5} les pourcentages de débourrement diminuent considérablement et à 10^{-4} ils deviennent à peu près nuls.

Au cours de la rédaction de cette Note nous avons pris connaissance de la publication de G. Spanjersberg et R. Gautheret [7] qui constatent les propriétés rhizogènes de l'acide gibbérellique sur les cultures de tissus de Topinambour cultivés *in vitro* à l'obscurité.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) C. J. ALLEY, *Amer. J. Enol. Vitic.*, 12, 1961, p. 185-190.
(2) R. BOUILLENNE, *Ann. Biol.*, 26, 1950, p. 597.
(3) B. G. COOMBE, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 241-250.
(4) B. JULLIARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3200.
(5) J. KATO, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 10.
(6) M. KONISHI et coll., *Proceedings 1st Japanese Gibberellin Symposium*, 1957, p. 3.
(7) G. SPANJERSBERG et R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4121.
(8) K. V. THIMANN et F. W. WENT, *Proc. kon. ned. Akad. Wet.*, 37, 1934, p. 456-459.

(Station de Recherches viticoles et œnologiques de Colmar, I. N. R. A.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la transmission génétique de la résistance aux basses températures chez les hybrides doubles de Maïs déterminée à l'aide d'isotopes radioactifs.* Note (*) de M. **Dumitru Buican**, présentée par M. Roger Gautheret.

On a étudié simultanément la résistance au froid de trois hybrides doubles de Maïs et la résistance des hybrides simples et de leurs lignées consanguines correspandantes. On a appliqué la méthode des isotopes radioactifs. Cette méthode, précise et rapide, a permis d'établir que la transmission héréditaire de la résistance est en quelque mesure influencée par l'hétérozis.

Dans la plupart des cas, le Maïs, plante agricole principale, doit précéder le Blé. Afin de pouvoir réaliser cette condition par une récolte plus avancée, de mieux mettre en valeur l'eau accumulée pendant l'hiver, d'échapper à la sécheresse fréquente chez nous dans la dernière partie de l'été et de réaliser ainsi la grande capacité de production du Maïs, celui-ci doit être ensemencé au printemps plus tôt qu'il n'est fait jusqu'à présent.

Considérant en même temps le fait que le Maïs est largement répandu dans les différentes zones pédoclimatiques du pays, ainsi qu'à des altitudes variées, il est nécessaire, pour la répartition territoriale des différentes variétés, d'accorder une grande importance au critérium de la résistance au froid.

Comme contribution à l'étude de la transmission génétique de la résistance aux basses températures des lignées consanguines chez les hybrides simples et doubles de Maïs, nous avons entrepris les recherches présentées d'une manière succincte dans ce travail, autant pour les considérations pratiques précitées que pour la signification biologique générale du problème.

Matériel et méthodes. — Une méthode d'expérimentation, mise au point par des recherches antérieures [(1), (2), (3)], a été utilisée afin de déterminer la résistance aux basses températures de trois variétés hybrides doubles : Vir 42 (U. R. S. S.), Iowa 4316 (U. S. A.), Warwick 303 (Canada). A ces hybrides doubles on a ajouté les hybrides simples et les lignées consanguines correspondantes.

On a exécuté les expériences en plusieurs séries dans les années 1961 (février, août); 1962 (janvier, mai, novembre); 1963 (janvier, mai).

Les plantes ont été cultivées pendant la saison froide en serre et dans les périodes à température favorable au Maïs, dans le bâtiment de végétation.

Le Maïs a été cultivé dans la solution nutritive de Knop, dans des vases en verre de 0,5 l de capacité, jusqu'au stade de 2-3 feuilles. A ce stade

de croissance, on a changé la solution nutritive et ajouté à celle-ci, par vase, de 2 μCi de ^{32}P, ^{45}Ca, ^{65}Zn, ^{60}Co, et 4 μCi de ^{42}K (à courte période de désintégration).

Les vases contenant les solutions marquées d'éléments radioactifs ont alors été répartis en deux lots qu'on a placés l'un pendant 24 h à + 10-12°C et le second à + 28-30°C. Les plantes ont été ensuite sacrifiées et l'on a déterminé l'activité pour des épreuves de 20 mg de cendres.

On a exprimé les résultats en coups par unité de temps, cette manière de présenter l'activité relative des épreuves ayant en même temps l'avantage de la précision. On a pu de cette manière déterminer la diminution comparative de l'absorption des macro et microéléments en relation avec la résistance aux basses températures.

Résultats. — Dans le tableau qui suit, nous présentons les pourcentages exprimés par les coups radioactifs obtenus sur le matériel végétal maintenu à + 10-12°C, en regard de ceux obtenus sur les mêmes variétés de plantes aux températures de + 28-30°C.

Matériel d'étude.	Absorption à + 10-12°C en % de l'absorption à + 28-30°C.				
	^{32}P.	^{42}K.	^{45}Ca.	^{65}Zn.	^{60}Co.
Vir 42 :					
Hs ♀	27,2	26,0	26,8	30,1	27,2
Hd	26,8	25,2	26,5	29,0	25,2
Lc ♀ Hs ♀	26,5	25,1	26,2	28,1	24,9
Lc ♀ Hs ♂	25,9	24,8	25,7	27,5	24,2
Hs ♂	25,1	24,0	24,9	27,3	24,1
Lc ♂ Hs ♀	24,8	23,6	24,0	26,8	23,7
Lc ♂ Hs ♂	24,2	23,4	23,7	25,7	23,5
Iowa 4316 :					
Hs ♂	29,1	29,0	28,9	30,0	28,1
Lc ♀ Hs ♂	28,7	28,5	27,2	29,2	27,3
Hd	28,3	28,2	26,8	28,9	26,8
Lc ♂ Hs ♂	28,0	27,8	26,7	28,5	26,7
Hs ♀	27,6	27,3	26,3	28,0	26,5
Lc ♀ Hs ♀	27,1	26,8	25,9	27,8	26,6
Lc ♂ Hs ♀	26,2	26,1	25,5	27,3	26,4
Warwick 303 :					
Lc ♀ Hs ♂	35,1	35,0	34,9	34,7	33,4
Hs ♂	33,5	34,1	35,0	32,3	31,9
Lc ♂ Hs ♂	32,9	32,3	31,0	30,9	30,5
Hd	32,9	30,3	30,1	30,1	29,9
Lc ♂ Hs ♀	30,0	29,8	29,5	28,9	29,2
Lc ♀ Hs ♀	29,8	29,0	29,1	29,1	29,0
Hs ♀	29,0	29,1	28,7	28,8	27,9

Dans ce tableau le matériel étudié est disposé dans l'ordre de la résistance au froid des différentes variétés, résistance déterminée par les méthodes les plus diverses de la technique agricole et biologique. On a utilisé ainsi les observations et les expériences en champ et dans le bâtiment de végétation; afin d'établir un diagnostic plus précis de la résistance aux basses températures, on s'est également servi de cabines thermoréglables à températures variées, permettant de créer des chocs thermiques d'amplitudes différentes et de réaliser des processus d'endurcissement.

Tous ces tests ont été complétés par des recherches physiologiques des processus intéressant autant l'ensemble du métabolisme végétal (nutrition, respiration, eau totale), que la physiologie tissulaire et cellulaire (vitesse de plasmolyse, taux de l'eau libre et de l'eau liée aux cellules, concentration du suc cellulaire).

L'échelle de la résistance aux basses températures, déterminée par ces méthodes au cours d'expériences qui ont fait l'objet de travaux antérieurs, s'est avérée en accord avec celle obtenue par la méthode présentement décrite, d'application rapide (une série expérimentale ne dure que 2-3 semaines).

L'utilisation des macro et microéléments radioactifs a démontré que la baisse du rythme de l'absorption aux basses températures est un bon critérium pour apprécier la résistance du Maïs au froid.

Si l'on considère la résistance des hybrides en regard de celle de leurs ascendants, on observe que, dans la majeure partie des cas, les lignées consanguines sont placées à proximité de l'hybride simple. On constate pareillement que dans presque tous les cas les hybrides simples occupent une situation intermédiaire ou supérieure à celle de leurs lignées d'origine.

Les hybrides doubles sont placés entre les hybrides simples d'origine, toujours plus près du plus résistant d'entre eux.

Tous ces faits nous permettent d'affirmer que le caractère de résistance aux basses températures se transmet de manière héréditaire avec une précision suffisante, des lignées consanguines aux hybrides de Maïs, tout en étant en quelque mesure influencé par l'hétérozis. L'hétérozis se manifeste donc beaucoup moins quand il s'agit d'accentuer la résistance au froid qu'en ce qui concerne l'augmentation considérable de la productivité.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) D. Buican, *Tehnica nucleară*, Roumanie, 8, 1961.
(2) D. Buican, *Fiz. Rastenii, Akad. Nauk S. S. S. R.*, 9, 1962.
(3) D. Buican, *Natura*, Roumanie, 2, 1964.

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 27 avril 1964.)

Note présentée le 20 avril 1964, de M. *Roger Pouget*, Observations sur la vitesse de débourrement de cépages de *Vitis vinifera* L. après levée artificielle de la dormance :

Page 4335, 7e ligne, *au lieu de* $V_{(t+n)} = V \times Q_{10}^{n}$, *lire* $V_{(t+n)} = V_t \times Q_{10}^{n/10}$.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouvelles chimères xénoplastiques chez les Urodèles; combinaisons viables et létales.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des chimères sont réalisées par soudure d'hémi-embryons complémentaires chez les Urodèles. Les recombinaisons entre le Pleurodèle et le Triton palmé sont viables; elles survivent difficilement au-delà de la métamorphose entre le Triton palmé et le Triton alpestre, elles sont rapidement létales entre le Pleurodèle et l'Axolotl.

Nous avons décrit dans une précédente Note (1) la réalisation de chimères entre deux genres différents d'Urodèles. Certaines des associations antéro-postérieures, Pleurodèle-Triton alpestre (chimères Pl-alp) ou inversement Triton alpestre-Pleurodèle (chimères alp-Pl) atteignent maintenant l'âge de 13 mois. D'autres résultats viennent confirmer la possibilité de réaliser des combinaisons viables, hétéroplastiques ou xénoplastiques, avec cependant une certaine limite de tolérance.

La technique opératoire simple consiste à sectionner transversalement un embryon pris au stade du bourgeon caudal, puis à associer l'une des hémi-parties ainsi isolées avec la région complémentaire d'un germe d'une autre espèce. Les nouvelles associations ont été tentées entre les espèces suivantes : *Pleurodeles waltlii* Michah., *Triturus helveticus* Razoumowsky (Triton palmé), *Triturus alpestris* Laur., *Triturus vulgaris* L., *Ambystoma mexicanum* Shaw (Axolotl).

Les diverses chimères réalisées sont indiquées dans le tableau suivant :

Partie antérieure.	Partie postérieure.	Dénomination. de la chimère.	Résultats.
Pleurodèle	Triton palmé	Pl-palm	Viable
Triton palmé	Pleurodèle	palm-Pl	»
» alpestre	Triton palmé	alp-palm	Peu viable
» palmé	» alpestre	palm-alp	»
Pleurodèle	» vulgaire	Pl-vulg	–
»	Axolotl	Pl-Ax	Létale
Axolotl	Pleurodèle	Ax-Pl	»
Triton palmé	Axolotl	palm-Ax	–

Chimères antéro-postérieures, Pleurodèle-Triton palmé (Pl-palm). — Six chimères Pl-palm ont dépassé l'âge de 4 mois; trois se sont métamorphosées; l'une d'entre elles, particulièrement remarquable, a présenté des caractères sexuels secondaires à 10 mois alors qu'elle était encore à l'état larvaire. Cet animal qui s'est métamorphosé à 12 mois est actuellement âgé de 3 ans (*fig.* 1).

La réussite de chimères Pl-palm dépend d'un équilibre quantitatif entre les deux hémi-embryons en présence. Un excès de matériel antérieur Pleurodèle doit être associé à un excès de matériel postérieur Triton palmé de même qu'un déficit de matériel antérieur doit être associé à

un déficit de matériel postérieur pour obtenir, dans un cas comme dans l'autre, une chimère viable. Par contre, l'association entre un hémi-embryon antérieur quantitativement plus important que l'hémi-embryon postérieur, aboutit à une combinaison peu viable qui, même dans les cas les plus favorables, n'atteint pas la métamorphose (*fig.* 2).

Chimères antéro-postérieures, Triton palmé-Pleurodèle (*palm-Pl*). — Six chimères palm-Pl ont dépassé la métamorphose; deux ont atteint l'âge de 12 mois et mesuraient 50 mm (*fig.* 3). Cette combinaison, bien viable à l'état larvaire, est délicate à élever plus tard. Il s'agit ici davantage de difficultés d'élevage que d'une intolérance qui se manifesterait au moment de la métamorphose. En effet, les chimères palm-Pl ayant le même comportement que les jeunes Tritons palmés métamorphosés refusent de s'alimenter après cette période.

Chimères antéro-postérieures, Triton alpestre-Triton palmé (*alp-palm*) *et Triton palmé-Triton alpestre* (*palm-alp*). — Ces deux types de combinaisons, déjà obtenues par Hadorn (1945) ([2]) et par Rutz (1948) ([3]) sont peu viables. La mortalité est forte lors de la métamorphose à 4 mois. Sur les trois chimères ayant dépassé ce stade, une seule a survécu jusqu'à l'âge de 9 mois (*fig.* 6).

Chimères antéro-postérieures, Pleurodèle-Triton vulgaire (*Pl-vulg*). — Le faible nombre de combinaisons réalisées n'autorise pas une conclusion. Pourtant une chimère Pl-vulg, parfaitement viable, est actuellement âgée de 13 mois, elle mesure 70 mm, la métamorphose s'est effectuée à 9 mois (*fig.* 4).

Chimères antéro-postérieures, Pleurodèle-Axolotl (*Pl-Ax*) *et Axolotl-Pleurodèle* (*Ax-Pl*). — 135 opérations ont été réalisées en vue d'obtenir l'une ou l'autre association. Si la cicatrisation entre les hémi-embryons accolés peut se faire, par contre les animaux ainsi obtenus ne sont pas viables.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Chimère antéro-postérieure, Pleurodèle-Triton palmé (Pl-palm) âgée de 3 ans. La partie Pleurodèle comprend la tête et la première paire de membres; la seconde paire de membres sont des membres chimères; toute la région située en arrière correspond à la partie Triton palmé.

Fig. 2. — Chimère antéro-postérieure, Pleurodèle-Triton palmé, peu viable par suite du déséquilibre quantitatif entre la région antérieure Pleurodèle et la région postérieure Triton palmé.

Fig. 3. — Chimère antéro-postérieure, Triton palmé-Pleurodèle (palm-Pl) âgée de 10 mois.

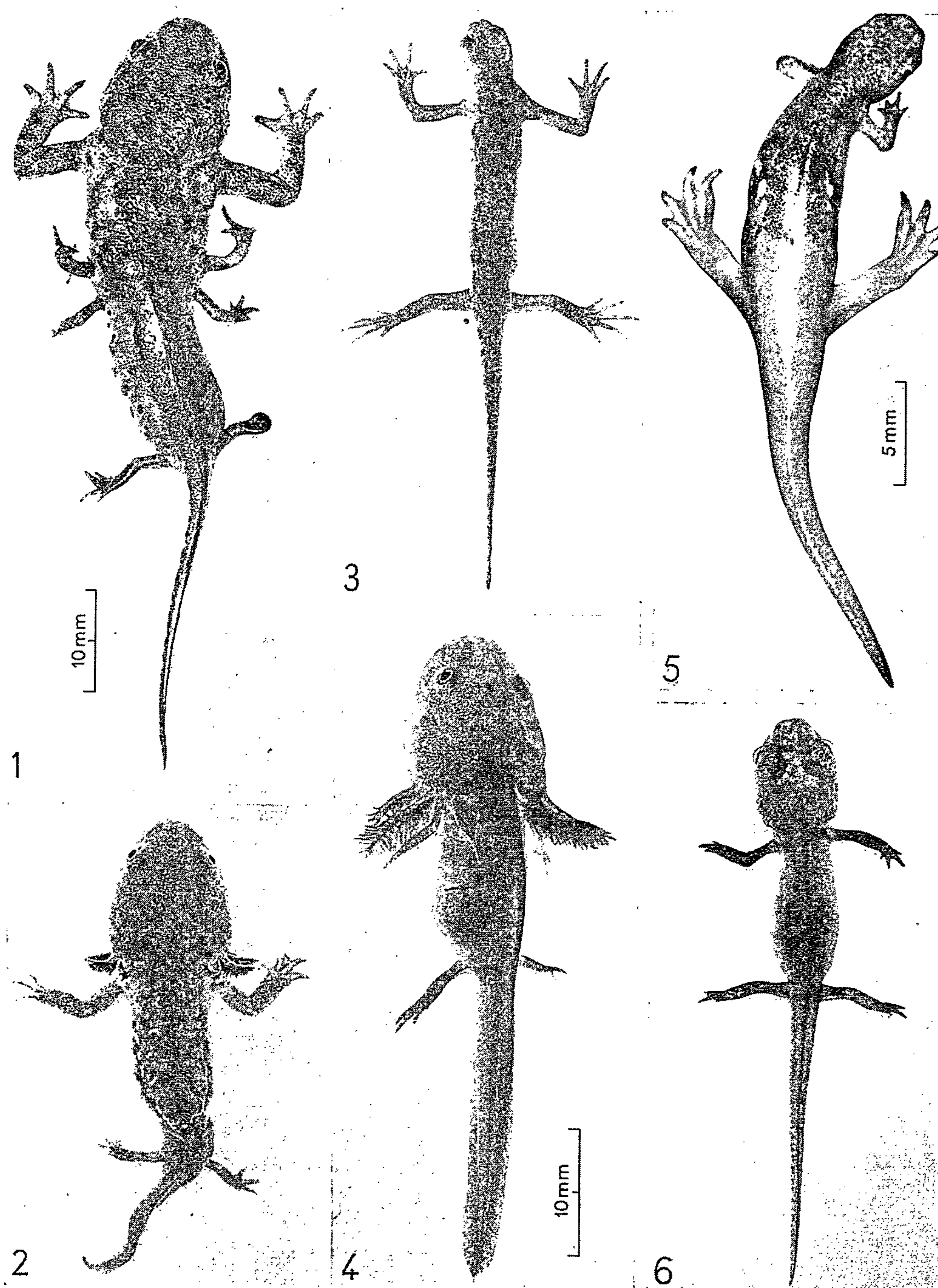
Fig. 4. — Chimère antéro-postérieure, Pleurodèle-Triton vulgaire (Pl-vulg) à l'âge de 6 mois, 3 mois avant la métamorphose.

Fig. 5. — Chimère antéro-postérieure, Triton palmé-Axolotl (palm-Ax) métamorphosée, âgée de 4 mois.

Fig. 6. — Chimère antéro-postérieure, Triton alpestre-Triton palmé (alp-palm) métamorphosée, âgée de 8 mois.

Les figures 2, 3, 4 et 6 sont à la même échelle.

De l'ascite se manifeste bientôt au niveau de la région cardiaque; la plupart des embryons meurent dans la semaine qui suit l'intervention chirurgicale. Aucune chimère n'a été élevée au-delà de trois semaines après l'opération. Le vitellus était résorbé, les tubes digestifs fusionnés mais les larves dont la bouche est paralysée, ne se nourrissent pas. Il s'agit dans ce type de chimère d'une intolérance qui se manifeste préco-



cement au même titre que dans les chimères xénoplastiques entre Anoures et Urodèles tentées par Spirito (1933) ([4]) et Carrano (1953) ([5]).

Chimères antéro-postérieures, Triton palmé-Axolotl (palm-Ax). — La seule intervention réalisée ne permet pas de conclure à la possibilité de chimères entre deux Urodèles aussi dissemblables. Cependant une chimère palm-Ax a été obtenue (*fig.* 5). La métamorphose s'est effectuée à 3 mois, elle fut rigoureusement synchrone pour les deux hémi-larves et surtout spectaculaire pour l'hémi-partie postérieure Axolotl. A l'âge de 4 mois, la chimère palm-Ax mesurait 33 mm.

Conclusion. — Les associations entre hémi-embryons complémentaires permettent d'aborder le problème de la tolérance entre espèces différentes. La compétition se réalise non plus entre un organisme entier et un tissu ou un organe comme dans le cas des greffes, mais toute une partie d'un individu doit s'ajuster à la partie complémentaire d'un autre individu. Pour obtenir une chimère viable il est nécessaire d'associer des hémi-embryons quantitativement équilibrés. De même, la qualité des hémi-embryons associés intervient dans la réussite de la chimère; il se manifeste plus ou moins tôt une intolérance selon les espèces en présence. Le degré de tolérance est encore difficile à apprécier en regard des résultats actuels; cependant l'étude du même problème entreprise par la technique des parabioses hétérogènes, laisse entrevoir dès à présent les mêmes phénomènes en fonction des espèces envisagées.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3901.
([2]) E. Hadorn, *Rev. suisse Zool.*, 52, 1945, p. 389-395.
([3]) H. Rutz, *Rev. suisse Zool.*, 55, 1948, p. 623-678.
([4]) A. Spirito, *Roux'Arch. Entw.*, 127, 1933, p. 62-104.
([5]) F. Carrano, *Ric. Sci.*, 23, 1953, p. 1579-1584.

(*Laboratoire de Biologie animale II de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence d'une* Δ^5*-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans le tissu interrénal de l'Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah. aux divers stades du développement.* Note (*) de

M. **Louis Gallien**, Mlle **Philomène Certain** et M. **René Ozon**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans le tissu interrénal de *Pleurodeles waltlii*, il existe très précocement au cours du développement et au stade adulte une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase décelable par l'histochimie et par l'analyse biochimique.

Il est établi que chez les Mammifères [(1), (2)] une voie importante de la biosynthèse des hormones stéroïdes comporte une oxydation des Δ^5-3β-hydroxystéroïdes en Δ^4-3-cétostéroïdes. Cette réaction est catalysée par une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dépendant du NAD (nicotinamide-adénine dinucléotide). Cette enzyme est présente dans les divers tissus producteurs de stéroïdes (testicule, ovaire, placenta, cortex surrénalien). Son activité peut être mise en évidence histochimiquement par la technique de Wattenberg (3), modifiée par Levy, Deane et Rubin (4).

Appliquée à divers groupes de Vertébrés, cette technique a permis de déceler l'activité enzymatique dans les tissus, interstitiel de Leydig, corticosurrénalien, et ovarien de quelques Sauropsidés [(5), (6)], dans les tissus, interrénal et interstitiel testiculaire, de Sélaciens (7), et dans le tissu interrénal de Téléostéens (8).

Chez les Amphibiens Anoures, le tissu interrénal de *Xenopus lævis* (à partir de la troisième semaine), de *Bufo bufo* (adulte) et de *Rana esculenta* (larves et adultes), présente une activité Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénasique [(9), (10), (11)]. Les gonades sont dépourvues d'une telle activité sauf toutefois les testicules de *Xenopus lævis* et de *Rana esculenta* après traitement par les gonadotrophines [(10), (11)]. Chez les Urodèles, cette activité enzymatique a été décelée dans les testicules d'adultes normaux de *Triturus cristatus carnifex* (12).

Nous avons recherché l'activité de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans le tissu interrénal de *Pleurodeles waltlii* à différents stades de développement, en appliquant la technique de Levy, Deane et Rubin (4) à des coupes de tissu frais effectuées au cryostat. Certaines coupes ont été incubées en présence de déhydroépiandrostérone (DHA), les autres ont subi une incubation dans un milieu dépourvu de DHA : ces dernières ont servi de témoin. La désignation des divers stades de développement étudiés suit la numération établie dans la table chronologique de Gallien et Durocher (13).

L'activité de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans les îlots interrénaux apparaît de façon manifeste dès le stade 34 (*fig.* 1) qui est celui de l'éclosion (animaux de 11 jours). On peut ensuite la déceler chez des larves aux stades 39, 45, 52, 53, 55 (métamorphose), chez des animaux métamorphosés depuis 15 jours (*fig.* 2), chez des jeunes immatures (7 mois) et chez des adultes de deux ans en état d'activité génitale (*fig.* 3).

Aux stades 34 et 39, le tissu interrénal est encore limité à quelques îlots de la région dianéphrétique [14], et l'activité de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase ne s'observe que dans ces îlots. Aux stades suivants la glande interrénale s'étendant à la région mésonéphrétique, la réaction enzymatique devient positive également dans les îlots de cette région.

La réaction enzymatique présente, selon nos coupes, de faibles variations d'intensité qu'il nous a paru prématuré de chercher à mettre en rapport avec l'activité fonctionnelle du tissu interrénal.

L'analyse biochimique confirme, chez le Pleurodèle adulte, la présence d'une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans le tissu interrénal. En effet, en incubant un homogénat de tissu interrénal d'animaux adultes en présence de DHA, de NAD et de tampon phosphate 0,1 M (pH 7,1), on constate que la DHA est transformée en androsta-4ène 3,17-dione. Ce composé a été identifié par la valeur de son R*f* dans différents systèmes de chromatographie en couche mince sur gel de silice et par des réactions colorées spécifiques (Zimmerman, vanilline-H_2SO_4, anisaldéhyde-H_2SO_4).

Ces résultats démontrent la présence d'une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans le tissu interrénal d'un Urodèle; ils confirment les différentes observations effectuées chez les Anoures. Étant donné la présence chez les Vertébrés inférieurs de corticostéroïdes et de stéroïdes sexuels [15], il était intéressant d'établir que le tissu interrénal a un rôle dans leur métabolisme et peut-être dans leur biosynthèse, comme on l'admet actuellement chez les Mammifères.

En outre, sans préjuger du moment auquel débute cette biosynthèse, ces résultats permettent d'affirmer qu'une enzyme importante du métabolisme stéroïdien, se trouve déjà en place, chez un Urodèle, à un stade très précoce de l'organogenèse.

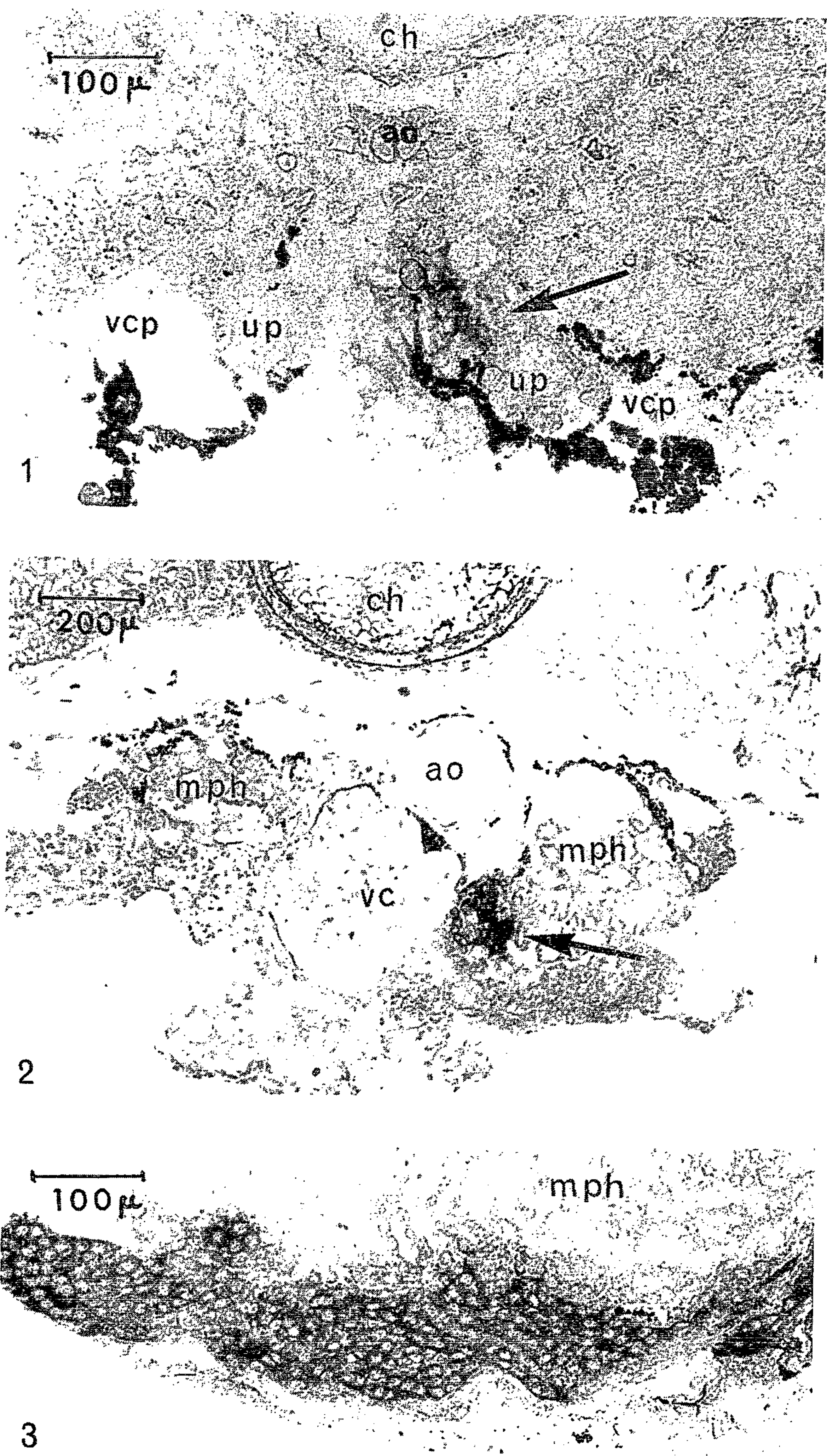
Explication des Figures.

Coupes transversales de tissu interrénal de *Pleurodeles waltlii* à divers stades de développement pour montrer la réaction de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase. ch, chorde; ao, aorte; vcp, veine cardinale postérieure; vc, veine cave inférieure; mph, mésonéphros; up, uretère primaire. Les flèches indiquent le tissu interrénal.

Fig. 1. — Animal au stade 34 (éclosion). Coupe de la région dianéphrétique. Faible réaction de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase au niveau du tissu interrénal.

Fig. 2. — Animal métamorphosé depuis 15 jours. Coupe au niveau du mésonéphros. Intense réaction de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase au niveau du tissu interrénal.

Fig. 3. — Animal (♂) adulte de deux ans. Coupe au niveau du mésonéphros. Forte réaction de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase au niveau du tissu interrénal.


ch
100 µ
ao
vcp
up
up
vcp
1
200 µ
ch
mph
ao
mph
vc
2
100 µ
mph
3

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) L. T. Samuels, M. L. Helmreich, M. B. Lasater et H. Reich, *Science*, 113, 1951, p. 490-491.

(2) B. L. Rubin, H. W. Deane et J. A. Hamilton, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 748-763.

(3) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 225-232.

(4) H. Levy, H. W. Deane et B. L. Rubin, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 932-943.

(5) L. Arvy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1803.

(6) V. Botte, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 4, 1963, p. 205-209.

(7) G. Chieffi, V. Botte et T. Visca, *Acta med. Romana*, 1, 1963, p. 1-9.

(8) G. Chieffi et V. Botte, *Nature*, 200, 1963, p. 793-794.

(9) J. Rapola, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, 64, 1962, p. 1-81.

(10) S. Pesonen et J. Rapola, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 2, 1962, p. 425-432.

(11) G. Chieffi et V. Botte, *Riv. Istoch. norm. pat.*, 9, 1963, p. 172-174.

(12) F. Della Corte, M. Galgano et L. Cosenza, *Arch. Zool. ital.*, 47, 1962, p. 353-363.

(13) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.

(14) P. Certain, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 95, 1961, p. 134-149.

(15) H. Gottfried, *Steroids*, 3, 1964, p. 219-242.

(Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris.)

NUTRITION. — *Anabolisme de type gravidique après hystérectomie pendant la gestation ou au cours du cycle œstral.* Note (*) de MM. **Pierre Rombauts** et **François du Mesnil du Buisson** ([1]), présentée par M. Clément Bressou.

Chez la Truie, l'hystérectomie totale à 70 jours de gestation ou au 7e jour de la phase lutéale du cycle œstral entraîne un anabolisme protéique d'intensité et de durée comparable à l'anabolisme gravidique. Cet anabolisme semble lié à la persistance des corps jaunes.

Si l'existence d'un anabolisme gravidique est maintenant bien démontrée, les résultats concernant le déterminisme hormonal de cet anabolisme sont encore fragmentaires, les uns mettant l'accent sur le rôle des hormones sécrétées par le placenta ([2]), les autres sur celui des hormones ovariennes ([3]). L'importance respective des sécrétions des placenta et des corps jaunes est d'ailleurs très différente suivant les espèces et selon le moment de la gestation.

L'anabolisme gravidique est particulièrement élevé chez la Truie ([4]). Or, dans cette espèce, les ovaires sont indispensables au maintien de la gestation. L'ovariectomie entraîne en effet l'avortement, quel que soit le stade de la gestation auquel on la pratique ([5]). D'autre part, après hystérectomie, les corps jaunes persistent durant une période équivalente à celle des corps jaunes gravidiques ([6]). Nous nous sommes donc demandés quelle influence pouvait avoir sur le métabolisme protéique, la présence de ces corps jaunes.

Trois truies ont été placées en cage à métabolisme après la saillie et les bilans d'azote ont été mesurés de façon continue jusqu'au 70e jour de gestation où l'ablation totale de l'utérus fut pratiquée; puis on a poursuivi l'étude des bilans au minimum jusqu'à la date prévue pour la parturition. Six truies servaient de témoins, dont trois gravides et trois en cycle œstral.

Les résultats de bilan sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Truie n°	Poids en début d'expérience (kg).	Azote ingéré moyen par jour J 1 à 119 (g).	Azote retenu moyen par jour J 1 à 70 (g).	Opération.	Azote retenu moyen par jour J 71 à 119 (g).	Azote retenu moyen par jour J 119 à 150 (g).
1 238	174	62,8	8,7	Hystérectomie	17,4	6,4
1 250	210	61,8	5,7	à 70 jours	13,4	7,8
1 463	186	62,2	11,8	de gestation	17,9	–
Moyenne	191	62,3	8,7		16,2	7,1
3 témoins gravides	187	61,5	8,0	Néant	15,5	–
3 témoins en cycle œstrien	193	59,5	15,4	Néant	5,4	–

On constate qu'après interruption de la gestation par ablation de l'utérus total, l'anabolisme de l'azote augmente exactement comme si les animaux étaient encore gravides. La rétention quotidienne d'azote — 16,2 g par jour — est semblable à celle de truies gestantes de même poids et ingérant les mêmes quantités de protéines. L'augmentation des rétentions, par rapport aux animaux en cycle œstral, est de 122 %. Les femelles hystérectomisées ont donc dans leurs propres tissus des gains d'azote supérieurs à ceux des animaux gravides, car chez celles-ci une part importante de l'azote retenu sert à la croissance du fœtus.

L'anabolisme gravidique, chez la Truie n'est donc pas provoqué par des hormones placentaires ou par un stimulus venant du fœtus. Nous avons vérifié qu'il n'y a aucune corrélation entre les valeurs de l'anabolisme gravidique et le nombre de fœtus ou le poids du placenta, que ce soit chez le Rat, la Brebis ou la Truie. On peut donc penser que cet anabolisme est lié à la présence des corps jaunes gestatifs, persistant après hystérectomie. Il n'y a cependant pas de relation entre le nombre de corps jaunes au moment de l'opération et le niveau anabolique atteint. Les truies 1 238 et 1 463 ont le même anabolisme, 17 g d'azote retenus, avec un nombre de corps jaunes très différents, respectivement 20 et 12. Mais certains corps jaunes ont pu régresser après l'opération, ou la sécrétion d'hormones être différente d'un corps jaune à l'autre.

L'hystérectomie pratiquée pendant la phase lutéale du cycle œstral, entraîne également le maintien des corps jaunes pendant une durée comparable à celle d'une gestation [6]. Nous avons donc voulu vérifier si l'opération pratiquée à ce moment provoquerait aussi des rétentions d'azote accrues. Le tableau II résume les résultats de 119 jours de bilan d'azote pour 6 truies, réparties en deux lots de poids différent et hystérectomisées avant l'expérience au 7e jour après le début de l'œstrus.

TABLEAU II.

Truie n°		Poids en début d'expérience (kg).	Nombre de corps jaunes.	Azote ingéré moyen par jour J 1 à 119 (g).	Azote retenu moyen par jour J 1 à 70 (g).	Azote retenu moyen par jour J 71 à 119 (g).
Hystérectomisées.	1 490	106	12	62,3	16,3	21,8
	1 515	105	11	62,3	18,8	18,3
	1 505	109	14	62,3	17,8	-
Moyenne		107	12,3	62,3	17,6	20,0
3 témoins en cycle œstrien		129	-	59,7	13,0	9,2
Hystérectomisées.	1 245	187	14	63,4	11,1	11,1
	1 501	203	12	63,0	15,8	17,9
	1 486	166	16	62,2	15,8	15,8
Moyenne		185	14	62,8	14,2	15,0
3 témoins en cycle œstrien		193	-	59,5	5,4	5,4
3 truies gravides		187	15,7	61,5	8,0	15,5

Dans tous les cas, les bilans des animaux hystérectomisés sont très supérieurs à ceux des témoins en cycle œstral. Dans le deuxième lot, composé de truies âgées, pesant en moyenne 185 kg, la différence est particulièrement nette. En moyenne, pendant les 119 jours de l'expérience, ces animaux ont retenu quotidiennement 14,6 g d'azote, alors que les animaux en cycle ne retiennent à cet âge que 5,4 g.

Le niveau de rétention est tout à fait comparable, soit à celui d'animaux en fin de gestation, soit à celui de truies hystérectomisées durant la gestation (tableau I). Il faut noter aussi que l'anabolisme s'élève à ce niveau dès l'opération et se maintient à ce taux pendant une période correspondant à une gravidité normale.

Ces résultats semblent confirmer notre hypothèse accordant un rôle primordial aux sécrétions des corps jaunes dans l'établissement de l'anabolisme de gestation. On ne peut toutefois exclure la possibilité d'une modification d'un équilibre hormonal plus complexe touchant d'autres glandes telle que l'hypophyse par exemple, modification qui pourrait être produite par l'hystérectomie.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine et J. M. Boisseau.

(2) G. Bourdel et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.

(3) A. D. Dewar, *J. Endocr.*, 15, 1957, p. 216.

(4) P. Rombauts, *Ann. Zootech.*, 11, 1962, p. 39-51.

(5) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 311-313.

(6) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, série D, suppl. 8, 1959, p. 147-159.

(*Laboratoire des Métabolismes et Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *L'influence inhibitrice d'une injection néonatale de prednisolone sur le développement du thymus et sur certaines réponses immunitaires chez le Rat.* Note (*) de M. **Dan Branceni** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'injection néonatale d'une forte dose de corticostéroïde chez le Rat inhibe pour longtemps certaines réponses immunitaires : il semble qu'elle puisse être considérée, à cet égard, comme un équivalent chimique de la thymectomie. Il est toutefois intéressant de noter que l'atrophie thymique provoquée par le stéroïde est suivie de régénération sans que la déficience immunologique soit restaurée simultanément.

De nombreux travaux récents [(2), (3), (4)] ont montré que la thymectomie, pratiquée immédiatement après la naissance, provoque chez les rongeurs des déficiences immunitaires importantes, ainsi qu'une inhibition de degré variable du développement des tissus lymphoïdes. Ces effets sont faibles ou nuls si la thymectomie est pratiquée plus tard : ils ne se manifestent, par ailleurs, pas si la thymectomie néonatale est suivie à une semaine d'intervalle par une greffe de thymus jeune (5).

Étant donnée l'action thymolytique bien connue des corticostéroïdes, il était intéressant d'essayer de remplacer la thymectomie par un traitement à la naissance avec ces hormones. Dans les expériences décrites ici nous nous sommes proposés d'obtenir l'involution thymique chez le Rat nouveau-né par l'injection d'une seule dose de corticoïde et d'étudier ensuite le développement des tissus lymphoïdes et la capacité de réponse immunitaire.

Technique. — De jeunes rats de souche Wistar ont reçu dans les 18 h suivant leur naissance une injection sous-cutanée de 1,5 mg de prednisolone en suspension microcristalline. Quelques rats de chaque portée ont été conservés à titre de témoins et ont reçu une injection de soluté dispersif seul. La prednisolone a été choisie comme étant un dérivé à la fois plus actif et plus purement glucocorticoïde que le cortisol ou la corticostérone. La dose et les conditions d'injection ont été établies à la suite d'essais préalables, de manière à obtenir une action thymolytique rapide et intense, sans mortalité excessive. En effet, une dose de prednisolone trop faible exerce une action thymolytique incomplète et une dose trop élevée provoque une mortalité très importante. Pour les premiers essais l'injection de prednisolone était accompagnée d'une dose de 0,5 mg d'un ester soluble de ce stéroïde, destinée à assurer une action rapide. Par la suite, cette adjonction a été supprimée et la prednisolone, employée seule, en suspension micronisée, a fourni les mêmes résultats.

Dans certaines expériences les animaux ont été sacrifiés à des intervalles variés afin de suivre le développement du thymus et des autres organes lymphoïdes.

Dans d'autres expériences les animaux ont reçu deux injections intrapéritonéales d'antigène typhique flagellaire « H » ([6]) (0,1 à 0,5 ml par rat selon le poids corporel) à 3 jours d'intervalle pour les jeunes animaux et à 7 jours d'intervalle pour les plus âgés. Sept jours après la deuxième injection, les rats ont été sacrifiés, leurs thymus ont été pesés et les taux d'agglutinines « H » dans leurs sérums ont été déterminés, en utilisant le même antigène ([6]), par la méthode des dilutions en série ([7]). Dans certaines séries nous avons étudié également la formule leucocytaire, ainsi que le tableau cytologique du thymus sur frottis.

Résultats. — Les tableaux I et II résument les principaux résultats de ces expériences.

Une mortalité importante, de l'ordre de 40 %, a été enregistrée pendant les 10 premiers jours chez les animaux traités par la prednisolone à la naissance. Bien que la maladie provoquée par l'injection néonatale de cortisol chez la Souris ait été assimilée au syndrôme d'épuisement des animaux thymectomisés à la naissance ([8]), nous ne pensons pas que, dans nos expériences, la mortalité soit attribuable à un tel syndrôme, elle nous semble plutôt être due à l'action directe du stéroïde. En effet, la mortalité que nous avons constatée a été exclusivement précoce, alors que dans le syndrôme d'épuisement des thymectomisés elle est essentiellement tardive (postérieure au sevrage).

La croissance des rats traités a présenté au début un certain retard par rapport à celle des témoins (tableau I), mais la différence s'est atténuée avec l'âge et l'état général des animaux traités, ayant survécu au-delà de 10 jours, a été presque toujours excellent.

Le thymus a été systématiquement réduit par l'injection de prednisolone à un minuscule feuillet de tissu ferme et très pauvre en cellules libres (frottis) dès le premier jour. Cette atrophie a persisté pendant au moins 7 jours. A partir du 12e jour, le thymus des animaux traités a présenté une augmentation pondérale rapide (tableau I) accompagnée d'un repeuplement intense en cellules libres, pour arriver au 18e jour à un tableau cytologique (frottis) identique à celui des témoins et au 24e jour à un poids presque normal.

Les autres organes lymphoïdes n'ont pas semblé macroscopiquement affectés par le traitement néonatal; le poids de la rate aux 7e et 24e jours a été normal et les principaux ganglions lymphatiques ont été aussi développés au 24e jour que ceux des témoins. La numération leucocytaire, effectuée seulement au 23e jour, n'a pas révélé de différence significative entre le nombre des lymphocytes des animaux ayant reçu la prednisolone et celui des témoins.

La formation d'agglutinines antityphiques « H » s'est avérée à 24 jours (antigène injecté à 14 et 17 jours) beaucoup plus faible chez les rats traités à la naissance par le corticostéroïde que chez les témoins. Cette différence, hautement significative, a été retrouvée dans trois expériences

TABLEAU I.

Effets du traitement néonatal par la prednisolone sur la croissance et le poids du thymus.

Age au sacrifice (jours).	Nombre de rats ([a]).		Poids corporel (g) (moyennes).		Poids du thymus (moyennes). Valeur absolue (mg).		Poids du thymus (moyennes). mg/100 g poids corporel.	
	Témoins.	Traités.	Témoins.	Traités.	Témoins.	Traités.	Témoins.	Traités.
0.........	10/10	-	5,8	-	10,3	-	177	-
1.........	11/12	11/12	6,1	4,8 ([b])	10,4	4,7 ([b])	171	98 ([b])
2.........	6/6	7/10	8,8	6,6 ([b])	15,3	3,7 ([b])	174	56 ([b])
7.........	16/16	22/26	16,0	10,4 ([b])	46,8	6,6 ([b])	292	63 ([b])
12.........	6/6	9/10	22,1	16,3 ([b])	77,1	33,6 ([b])	349	206 ([b])
18.........	16/18	21/30	36,4	29,5 ([b])	163	115 ([b])	448	390 ([b])
24.........	47/48	44/78	50,0	44,6 ([b])	218	166 ([b])	436	372 ([b])
68.........	17/18	24/30	222	185 ([b])	449	374 ([b])	202	202

([a]) Survivant en fin d'expérience/nombre initial.
([b]) Différence significative ($p < 0{,}01$) entre les groupes Traité et Témoin.

TABLEAU II.

Effets du traitement néonatal par la prednisolone sur la formation d'agglutinines antityphiques « H ».

Expérience.	Age au sacrifice (jours).	Groupe.	Nombre d'animaux.	Taux d'agglutinines « H » dans le sérum. Notation logarithmique ([a]). Moyenne.	± ET ([b]).	p ([c]).	Titre correspondant ([d])
I..........	24	Témoin	12	5,08	±0,23	<0,001	340
		Traité	11	3,00	±0,30		80
II..........	24	Témoin	17	4,24	±0,28	<0,001	190
		Traité	16	1,81	±0,40		35
III..........	24	Témoin	14	4,86	±0,27	<0,001	290
		Traité	16	3,56	±0,27		120
IV..........	65	Témoin	18	6,61	±0,42	0,2 à 0,3	970
		Traité	16	6,06	±0,44		670
V..........	68	Témoin	17	6,29	±0,17	0,8 à 0,9	780
		Traité	24	6,25	±0,24		760
		Témoins n'ayant pas reçu l'antigène	20	<0	-	-	<10

([a]) $\log_2$ titre/10, soit 1 pour un titre de 20, 2 pour un titre de 40, etc.
([b]) Erreur type $\sqrt{\dfrac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$.
([c]) Degré de signification d'après le test t de Student.
([d]) Soit moyenne géométrique des titres individuels.

différentes (tableau II). A l'âge de 65 et 68 jours (antigène injecté à 51-58 et 54-61 jours respectivement) les taux d'agglutinines trouvés chez les animaux traités ont été voisins de ceux des témoins (tableau II). Des expériences sont en cours pour préciser les délais de cette restauration, un résultat préliminaire a montré que la différence entre témoins et traités était encore très marquée au 35e jour.

Dans quelques expériences l'immunisation avec d'autres antigènes a également été essayée. En utilisant l'antigène typhique somatique « O » nous n'avons pas pu mettre en évidence une différence significative dans le taux des agglutinines sériques au 24e jour. En utilisant les globules rouges de mouton nous avons trouvé au 24e jour des taux d'hémagglutinines plus faibles chez les animaux traités par la prednisolone que chez les témoins, la différence étant toutefois moins importante que dans le cas des agglutinines « H ».

(*) Séance du 1er juin 1964.
(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Benzoni.
(2) O. ARCHER et J. C. PIERCE, *Fed. Proc.*, 20, 1961, p. 26.
(3) J. F. A. P. MILLER, *Lancet*, II, 1961, p. 748.
(4) B. G. ARNASON, B. D. JANKOVIC et B. H. WAKSMAN, *Nature*, 194, 1962, p. 99.
(5) J. F. A. P. MILLER, *Proc. Roy. Soc.*, série B, Biol. Sc., 156, 1962, p. 415.
(6) Suspension standardisée de bacilles d'Eberth « TH » de l'Institut Pasteur.
(7) C. JAULMES et A. JUDE, *Pratique du laboratoire*, Masson, Paris, 1958, p. 201.
(8) M. SCHLESINGER et R. MARK, *Science*, 143, 1964, p. 965.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

BIOLOGIE. — *Sur la présence et l'évolution régressive de l'appendix masculina chez les Isopodes* Cymothoidæ. Note (*) de M. **Jean-Paul Trilles**, transmise par M. Louis Fage.

On sait qu'il existe chez les Isopodes *Cymothoidæ* des caractères sexuels secondaires distinguant mâles et femelles; proportions différentes des diverses parties du corps, consistance des téguments, structure du maxillipède, présence d'oostégites chez la femelle, d'appendix masculina chez le mâle. Cet appendice, considéré comme caractère sexuel secondaire mâle, est un processus styliforme porté par l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes chez les animaux à ce stade.

Il est couramment admis [(1), (2), (3)] que l'appendix masculina présent durant la phase mâle chez ces parasites, dégénère plus ou moins rapidement et disparaît au stade femelle.

Nous avons étudié son développement durant la phase mâle et son involution au stade femelle dans les cinq genres : *Emetha*, *Meinertia*, *Mothocya*, *Anilocra* et *Nerocila*. Nous publions dans cette courte Note quelques-uns des résultats obtenus.

Présence de l'appendix masculina au stade mâle. — Cette étude, effectuée sur les principaux genres de *Cymothoidæ*, nous a permis de constater que l'appendix masculina n'était pas un caractère sexuel mâle permanent dans cette famille. Nous avons, en effet, observé qu'il n'existait pas chez certaines espèces de Cymothoadiens, au stade mâle, et, *a fortiori*, durant la phase femelle. Nous avons ainsi distingué deux groupes de parasites caractérisés respectivement :

— l'un par l'absence totale d'appendix masculina. Nous avons observé ce phénomène uniquement dans le cas du genre *Meinertia* et en particulier chez les espèces *Meinertia œstroides* (Risso), *Meinertia italica* (Schioedte et Meinert), et *Meinertia capri* (Trilles);

— l'autre, par l'existence, au moins chez les animaux au stade mâle, d'un appendix masculina bien développé. A ce deuxième groupe doivent être ramenées les espèces appartenant aux genres *Emetha*, *Mothocya*, *Anilocra* et *Nerocila* et les parasites autres que ceux mentionnés dans le groupe 1 et appartenant au genre *Meinertia*. La présence ou l'absence de l'appendix masculina n'est pas en relation directe avec les glandes androgènes car celles-ci existent même chez les animaux qui sont dépourvus de ce caractère.

Involution de l'appendix masculina durant la phase femelle. — Cette étude poursuivie également sur plusieurs genres de *Cymothoidæ* nous a permis de mettre en évidence deux processus possibles dans l'involution de l'appendix masculina. Cette dernière est en relation avec l'activité des glandes androgènes.

Dans un premier groupe comprenant les espèces appartenant aux genres *Emetha* et *Meinertia* et qui possèdent au moins au stade mâle l'appendix masculina, nous avons constaté que celui-ci dégénère dès la fin du stade mâle. Durant le stade intermédiaire cette dégénérescence s'accroît et ce caractère sexuel secondaire disparaît totalement dès le début de la phase femelle. Nous n'avons jamais trouvé pour ces différentes espèces, et même dans le cas des plus petites femelles, de rudiment d'appendix masculina. Dans ce premier cas les glandes androgènes dégénèrent en partie, dès le début du stade femelle.

Un deuxième groupe qui comprend les espèces appartenant aux genres *Mothocya* et *Anilocra* se caractérise par une involution plus progressive de l'appendix masculina qui persiste un certain temps durant la phase femelle. Cependant, une limite nette en ce qui concerne la disparition de ce caractère ne peut être fixée. Elle varie en effet suivant les individus; quoi qu'il en soit l'appendix masculina finit toujours par disparaître chez les individus au stade femelle. Dans ce deuxième cas, les glandes androgènes persistent quelque temps pratiquement intactes chez les individus au stade femelle. Chez ceux-ci une dégénérescence nette de ces glandes, partielle toutefois, ne s'observe qu'à un stade plus avancé.

Persistance de l'appendix masculina au stade femelle. — Un dernier groupe qui ne comprend que les représentants du genre *Nerocila*, est caractérisé par une involution curieuse de ce caractère.

L'appendix masculina bien développé durant la phase mâle, régresse chez les animaux au stade femelle sans jamais disparaître cependant. Les plus gros individus que j'ai pu observer (de 25 à 30 mm) et appartenant à l'espèce *Nerocila orbignyi* par exemple, possédaient, dans tous les cas, des appendix masculina bien développés pouvant mesurer de 2 à 3 mm de longueur totale.

Chez cette espèce les glandes androgènes ne dégénèrent, d'une manière nette, que partiellement et très tardivement durant la phase femelle. Elles persistent d'ailleurs pendant toute la vie de l'animal. C'est également le cas pour toutes les autres espèces étudiées.

En conclusion, cette étude effectuée, d'une part sur le développement de l'appendix masculina durant la phase mâle et d'autre part sur son involution au cours du stade femelle, chez les Isopodes *Cymothoidæ*, nous a permis de mettre en évidence certaines faits intéressants :

— L'appendix masculina, considéré comme étant un caractère sexuel secondaire mâle chez les Isopodes, peut ne pas exister chez certaines espèces de *Cymothoidæ*.

— L'involution de ce caractère peut s'effectuer suivant deux processus différents; soit par disparition totale durant le stade intermédiaire, soit par involution progressive et persistance pendant un laps de temps plus ou moins long durant le stade femelle.

— Un troisième cas étudié nous a permis de mettre en évidence un aspect curieux de la régression de ce caractère sexuel secondaire externe mâle chez *Nerocila orbignyi*. Il persiste chez les individus au stade femelle pendant toute la durée de celui-ci.

— Cette involution régressive est en relation avec l'activité des glandes androgènes.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) J. Bonnenfant, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1518.

(2) J.-J. Legrand, *Arch. de Zool. exp. et gen.*, 89, 1952, p. 1-56.

(3) G. Montalenti, *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 18, n° 3, 1941, p. 337-394.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.
et *Station biologique de Sète,*
Faculté des Sciences de Montpellier.)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence de l'hermaphrodisme successif de* Glycymeris glycymeris (*L.*) (*Mollusque Bivalve*) *par l'analyse des pourcentages sexuels.* Note (*) de M. **Albert Lucas**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les différences de pourcentages sexuels constatés chez *Glycymeris glycymeris*, ne peuvent être attribuées ni à un dimorphisme sexuel portant sur la taille, ni à une mortalité plus grande des mâles; par contre, l'hypothèse d'un hermaphrodisme successif protandrique, intéressant une partie de la population, concorde avec les faits.

Glycymeris glycymeris est un Bivalve assez commun en Bretagne sur les fonds de sable ou de maërl de l'étage infralittoral. Jusqu'ici on l'a toujours considéré comme gonochorique [(1), (2)] et la littérature scientifique ne comporte, à notre connaissance, aucune mention d'hermaphrodisme, ni de données sur les pourcentages sexuels de l'espèce.

La glande génitale est située au-dessus du pied, sous un épais tégument. On reconnaît les sexes à la couleur des produits génitaux, blancs chez les mâles, bruns chez les femelles. La maturité sexuelle est atteinte pour la taille de 22 mm. La période de reproduction dure toute l'année en rade de Brest; le pourcentage d'individus adultes en période de repos sexuel ne dépasse jamais 3 %, aussi est-il possible d'établir des pourcentages sexuels valables en toute saison. Ceux-ci demeurent constants, pour une taille donnée, au cours de l'année : ils ne présentent pas de variations saisonnières.

Les deux modes de dragage qui ont été utilisés, ont donné des résultats très différents. La drague à lame qui râcle le fond sans pénétrer le sédiment nous a permis de récolter de gros échantillons (de 40 à 74 mm), tandis que la drague ronde, type Rallier du Baty, qui s'enfonce dans le sédiment, rapportait de plus petits échantillons : immatures à partir de 10 mm, individus sexués de 22 à 52 mm.

En rade de Brest, les deux modes de dragage ont été pratiqués et la drague à lame a fourni de bons résultats (2140 individus). Par contre, l'emploi de la drague ronde n'a pu être constant; aussi les résultats concernant les jeunes individus sexués sont très faibles (75). Mais la drague ronde, en baie de Morlaix, a permis la récolte de 303 jeunes individus. Comme les résultats de Morlaix concordent tout à fait avec ceux de Brest, on peut admettre qu'il s'agit de populations très comparables et interpréter conjointement les résultats obtenus dans les deux régions.

Analyse des données globales par populations :

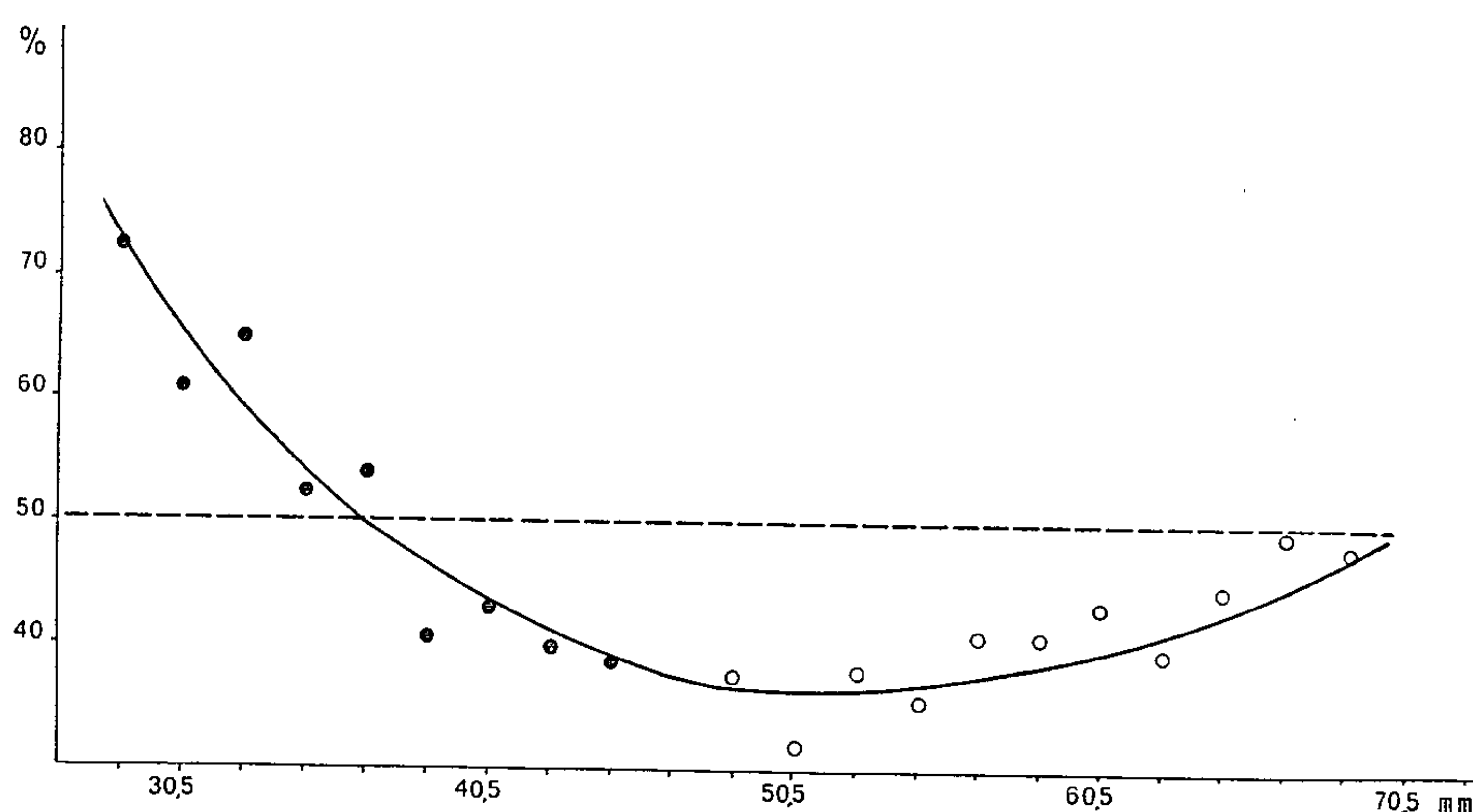
— 303 individus de 22 à 52 mm récoltés en baie de Morlaix montrent une différence entre les moyennes de taille des mâles et des femelles de 1,6 mm à l'avantage de celles-ci, cette différence étant statistiquement *significative* (emploi du test t avec $P = 0{,}95$). De plus, le taux de masculinité est de 52,1 %.

— 280 individus de 24 à 72 mm, dragués en rade de Brest, accusent une différence entre les moyennes de taille des mâles et des femelles de 2,4 mm, également *significative* (test t, $P = 0{,}95$).

— 2140 individus de 38 à 74 mm, provenant également de la rade de Brest, ne montrent pas une différence de moyennes appréciables, mais un taux global de masculinité de 31,6 % seulement.

Ces constatations indiquent que, dans les populations jeunes, les mâles sont plus nombreux et que c'est l'inverse pour les populations âgées.

Taux de masculinité par classes de taille. — L'étude du taux de masculinité, non plus de façon globale, mais par classes de taille est encore plus significative. Les résultats en sont présentés sur le graphique ci-joint (*fig.* 1).



Taux de masculinité de *Glycymeris glycymeris* en fonction de la taille.
Les taux de masculinité sont indiqués par classes de 2 mm. Les cercles noirs correspondent aux taux observés sur des récoltes à la drague ronde (Morlaix), les cercles blancs aux taux observés sur des récoltes à la drague à lame (Brest). La courbe ajustée a été tracée selon la méthode graphique.

On constate que le taux de masculinité est de 70 % pour les individus de 28,5 mm et qu'il tombe régulièrement jusqu'à la classe 50,5 mm où il est inférieur à 40 % : on ne peut expliquer cette chute brutale que par d'importants changements de sexe de mâle en femelle. Mais la lente remontée du taux jusqu'à 48 % pour les grosses tailles peut s'expliquer, soit par une mortalité plus forte chez les femelles, soit par des changements de femelles en mâles pour un petit nombre d'individus. Cette dernière explication est très acceptable et rappellerait le cas de *Chlamys varia* (L.) (3) et d'*Ostrea virginica* (Gmelin) (4).

Pour vérifier ces déductions nous n'avons pas pu réaliser des élevages d'animaux marqués puisque, pour reconnaître le sexe, il faut sacrifier l'animal. Par contre, nous avons trouvé deux types d'hermaphrodites,

l'un montrant des ovocytes dégénérés et des spermatozoïdes en formation, l'autre des acini mâles mêlés à des acini femelles, ce qui corrobore la thèse des changements de sexe.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) H. Lacaze-Duthiers, *Ann. Sc. Nat.*, 4e série : *Zool.*, 2, 1854, p. 155-248, *pl.* 5-9.

(2) M. V. Lebour, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 23, 1938, p. 119-124.

(3) A. Lucas et A. Franc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2671.

(4) W. R. Coe, *Quat. Rev. Biol.*, 18, 1942, p. 154-164.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Collège Scientifique Universitaire, Brest.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire concernant l'influence de* Sacculina carcini (*Thompson*) *sur la mue et la régénération des péréiopodes chez* Carcinus mænas *variété* mediterranea (*Czerniavsky*). Note (*) de Mme **Nicole Andrieux**, transmise par M. Louis Fage.

On sait d'une part que le Rhizocéphale *Sacculina carcini* (Thompson), parasite de *Carcinus mænas* (Linné), possède deux phases biologiques distinctes : un stade interne pendant lequel il modifie les caractères sexuels externes de son hôte, et un stade externe à partir duquel la mue de l'hôte est bloquée.

On sait d'autre part qu'il est possible de suivre les étapes du cycle d'intermue chez les Crustacés Brachyoures en observant l'évolution des bourgeons de régénération. En effet, Bliss [1] a montré que la croissance du bourgeon s'effectue en trois étapes :

— une croissance, dite croissance basale, qui se produit après l'exuviation, au début du stade C;

— une croissance lente en plateaux successifs, qui s'effectue pendant le stade C_4. Cette étape peut également être caractérisée par un arrêt de la croissance du bourgeon;

— la croissance pré-exuviale qui correspond à la période D_0, caractérisée par une activité mitotique intense, et le début des phénomènes pré-exuviaux.

Il est donc possible de repérer grossièrement le stade d'intermue auquel se trouve un animal donné en observant l'évolution du bourgeon.

Il nous a paru intéressant d'étudier la régénération chez des Crabes *Carcinus mænas* (Linné), variété *mediterranea* (Czerniavsky), parasités par *Sacculina carcini*, afin d'observer à quel moment, après la sortie du parasite, se situe le blocage du cycle d'intermue.

De plus, il a été démontré sur plusieurs Crustacés, et en particulier sur *Pachygrapsus marmoratus* (Vernet-Cornubert, 1961) [2] que la régénération de plusieurs appendices déterminait un rythme accéléré des mues.

C'est pourquoi nous avons effectué des expériences de régénération intensive sur des crabes à sacculine externe afin de savoir si la mue, habituellement bloquée, serait déclenchée par les phénomènes de régénération.

Matériel et méthodes. — Des Crabes *Carcinus mænas* (variété *mediterranea*), en provenance de l'étang de Thau, ont été élevés en eau courante, à la température ambiante, et nourris régulièrement. Quatre séries d'individus ont été constituées et observées :

Lot A : Animaux normaux ou à sacculine interne; une patte était enlevée dans le plan d'autotomie, afin d'observer l'évolution du bourgeon, et de

suivre ainsi les étapes de l'intermue. Après chacune des mues où se produisait la régénération, la patte était enlevée à nouveau.

Lot B : Animaux à parasite externe; il s'agissait soit d'animaux à parasite externe dès leur mise en élevage, soit d'animaux dont le parasite interne était devenu externe en cours d'élevage; une patte leur était également enlevée.

Lot C : Animaux normaux ou à parasite interne auxquels les huit péréiopodes étaient enlevés, dans les mêmes conditions que précédemment.

Lot D : Animaux à parasite externe privés de leurs huit péréiopodes.

Chaque lot était constitué d'environ 10 à 20 individus des deux sexes. Leur largeur céphalothoracique variait de 10 à 39 mm, les tailles les plus fréquentes se situant autour de 20 mm.

Les bourgeons de régénération ont été mesurés avec un compas gradué à pointes sèches. Les valeurs obtenues étaient converties en indice de régénération R (Bliss, 1956), calculé selon la formule

$$R = \frac{\text{longueur du régénérat}}{\text{largeur de la carapace}} \times 100.$$

La largeur de la carapace était mesurée entre les deux épines latérales postérieures du céphalothorax.

Résultats. — 1. *Rythme des mues. — Animaux témoins (sans parasite interne ou externe)* : Il semble qu'il y ait une légère accélération du rythme d'intermue chez les animaux amputés périodiquement des huit pattes, mais cette accélération due à une régénération intensive semble moins importante que celle qui existe chez *Pachygrapsus marmoratus* [2].

Animaux à parasite interne : L'amputation des appendices ambulatoires provoque également une légère accélération du rythme des mues. Mais, comme l'avait remarqué Veillet [3], les exuviations observées chez un même individu à sacculine interne, sont de plus en plus espacées dans la période qui précède la sortie de la sacculine : les intervalles successifs sont par exemple de :

13, 24, 40 jours pour un individu amputé d'un péréiopode;

13, 14, 20, 34 jours pour un animal amputé des huit péréiopodes.

La présence d'une sacculine interne allonge donc sensiblement la durée des intermues précédant sa sortie; néanmoins l'influence accélératrice des mues causée par l'amputation des péréiopodes et leur régénération existe toujours.

Animaux à parasite externe : L'ablation des huit appendices ambulatoires n'entraîne pas la mue chez les animaux à parasite externe. La mue est bloquée de la même façon que chez les individus ayant conservé leurs péréiopodes.

2. *Régénération.* — *Animaux témoins ou à parasite interne* (lots A et C) : Le bourgeon de régénération apparaît environ 18 jours après l'autotomie chez les témoins privés d'une seule patte, et environ 12 jours après l'opération chez ceux qui sont privés de leurs huit péréiopodes.

Nous avons retrouvé sur *Carcinus mænas* (variété *mediterranea*), les résultats obtenus par Bliss [1] sur *Gecarcinus lateralis* : la croissance basale du bourgeon débute peu après la dernière exuviation. Il se produit ensuite soit une croissance progressant régulièrement, soit une croissance en paliers successifs suivie de la phase de croissance pré-exuviale. Cette croissance de prémue, pendant laquelle la courbe s'élève rapidement, ne commence qu'à des valeurs moyennes de R égales ou supérieures à 7 environ, et sa fin coïncide à peu près avec les phénomènes d'exuviation.

Animaux à parasite externe (lots B et D) : La sortie du parasite se situe peu de temps après la dernière mue possible de l'hôte.

L'apparition du bourgeon, par rapport à la date de la sortie de la sacculine, se fait 14 jours après cette sortie pour ceux dont les huit pattes ont été enlevées, et 24 jours après la date de cette sortie pour ceux qui sont amputés d'une seule patte.

Le bourgeon apparaît, chez les animaux parasités amputés des huit péréiopodes, environ 35 jours après l'amputation, et environ 40 jours après l'amputation chez ceux qui n'ont été amputés que d'un seul péréiopode. Lorsque les *Carcinus mænas mediterranea* sont opérés des huit pattes, les bourgeons de régénération apparaissent donc un peu plus tôt que lorsque l'animal n'a été opéré que d'une patte.

Cependant l'apparition des bourgeons s'effectue avec un retard moyen de 24 jours par rapport à ceux des témoins, aussi bien pour ceux soumis à une régénération intensive, que pour ceux qui sont privés d'un seul péréiopode; il semble que nous puissions affirmer que la présence d'une sacculine externe retarde l'apparition du bourgeon après l'amputation, et par conséquent le début de la croissance basale. Cependant, la régénération intensive exerce encore son influence accélératrice sur les premiers signes de bourgeonnement.

Les courbes de régénération chez les animaux parasités des deux lots montrent qu'après une légère croissance qui correspond à la croissance basale, et qui se situe à des valeurs de R comprises environ entre 2 et 6, s'effectue une stabilisation en palier horizontal prolongé et très certainement permanent. On ne peut observer après ce palier aucune croissance correspondant à la période de prémue.

Nous pouvons donc conclure de la façon suivante :

L'ablation de péréiopodes semble accélérer légèrement le rythme des mues chez les crabes *Carcinus mænas* (varitété *mediterranea*) qui sont normaux et dont le parasite *Sacculina carcini* est resté au stade interne

durant toute l'expérience. Elle n'entraîne pas l'exuviation chez les animaux dont le parasite est externe.

La sacculine retarde le début de la croissance basale (stades C_2 et C_3 de l'intermue), bien que cette dernière s'effectue normalement. Cependant, la sacculine bloque immédiatement les phénomènes de mue et de régénération à partir du stade C_4, d'où maintien des courbes en un plateau horizontal permanent.

(*) Séance du 17 février 1964.

(1) D. E. Bliss, *Hanström, Festschrift*, 1956, p. 56-75.
(2) G. Vernet-Cornubert, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2268.
(3) A. Veillet, *Ann. Inst. Océanogr.*, 22, 1945, p. 193-341.

(*Laboratoire Biologie animale, S. P. C. N., Montpellier.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur la déficience en glucose-6-phosphate-déshydrogénase dans les populations autochtones du Liban.* Note (*) de MM. **Nagib Taleb**, **Jacques Loiselet**, **Fouad Ghorra** et **Hodda Sfeir**, transmise par M. Albert Vandel.

La déficience en glucose-6-phosphate-déshydrogénase (G-6-P-D) découverte chez les sujets présentant des crises hémolytiques après absorption de certains produits chimiques (primaquine en particulier) et de certains végétaux (fèves) s'est avérée depuis peu un élément important, tant au point de vue génétique qu'anthropologique. En effet, la transmission de ce caractère comme un caractère mendélien simple, à dominance relative et lié au chromosome sexuel X, semble prouvée, en dépit de quelques rares divergences. D'un autre côté, la tare semble avoir une distribution raciale et géographique limitée, puisqu'elle a été surtout observée dans la race noire, chez les sujets originaires des pays méditerranéens, et en Extrême-Orient. Par ailleurs, les sujets qui en seraient porteurs résisteraient mieux au paludisme que les autres [Adinolfi ([7])].

Dans les pays voisins du Liban, les études les plus poussées ont été faites en Israël ([4]). La tare est très rare chez les Juifs européens (0,4 %) et beaucoup plus fréquente chez les Juifs orientaux, avec des taux allant jusqu'à 58 % chez les Juifs du Kurdistan. Parmi les Juifs originaires de Syrie et du Liban, le taux moyen est de 6,3 %, supérieur à ce que nous observons sur l'ensemble de la population libanaise. Il est à noter que le « favisme » est particulièrement fréquent chez les Juifs de Beyrouth. Par ailleurs, il a été noté 4,4 % de déficience chez les Arabes et les Druzes habitant Israël. Tous ces nombres concernent des sujets du sexe masculin.

En Grèce, Zannos-Mariola et Kattamis ([6]) trouvent des nombres variant de 1 à 3 %. D'après ces mêmes auteurs, le taux observé à Chypre serait de 3,2 %. D'après Fessas ([3]), à Athènes, sur 800 sangs du cordon de garçons nouveau-nés, la tare aurait été trouvée 22 fois, soit dans 2,75 % des cas. En Iran, Bowman et Walker ([1]) trouvent des taux variables suivant les régions. La tare est absente chez les Arméniens et existerait chez 8 % des musulmans. Nous avons cherché à déterminer l'incidence de ce caractère dans la population libanaise par la méthode de Motulski, telle qu'elle est décrite par Doxiades et Fessas ([3]) en nous adressant à des sujets pris au hasard. Certains résultats ont été confrontés par la méthode quantitative de Zinkhan. Nous avons été orientés vers cette recherche par l'existence de la tare dans les pays avoisinants et par la constatation relativement fréquente de cas de favisme dans notre pays comme nous l'avions signalé ailleurs ([5]).

Nos résultats sont consignés dans le tableau suivant. On note des taux assez variables dans les différents groupes, mais l'analyse statistique ne montre guère de différences significatives.

RÉPARTITION DE LA DÉFICIENCE EN G-6-P-D.

I. — *Par région géographique.*

Régions (Mohafazat).	Nombre d'hommes étudiés.	Nombre de cas anormaux.	Pourcentage.
I. Beyrouth	155	4	2,58
II. Liban-Nord	29	0	0,00
III. Mont-Liban	210	6	2,85
IV. Liban-Sud	88	6	6,82
V. Bekaa	67	1	1,49
Tout le Liban	549	17	3,09

II. — *Par communauté.*

Communauté.	Nombre d'hommes étudiés.	Nombre de cas anormaux.	Pourcentage.
M1. Sunnites	97	6	6,18
M2. Chiites	101	5	4,95
M3. Druzes	105	0	0
C1. Maronites	117	5	4,27
C2 et C3. Grecs orthodoxes et catholiques	87	1	1,15
C4 et C5. Arméniens	36	0	0
C6. Chrétiens divers	6	0	0
Ensemble	549	17	3,09

Si l'on considère les résultats dans leur répartition géographique, l'ensemble donne un χ^2 de 5,3 qui n'est pas significatif. En isolant le Liban-Sud des autres régions, on trouve toutefois un χ^2 de 4,42 significatif à 5 % (χ^2 5 % : 3,84), mais avec la correction de Yates, le χ^2 n'est plus que de 3,14, à la limite de la signification à 5 %. Ce résultat divergent peut peut-être s'expliquer par l'endémicité palustre qui sévissait particulièrement dans cette région d'altitude peu élevée, avant l'éradiction du paludisme au Liban, endémicité qui aurait fait de la déficience en G-6-P-D un caractère « adaptatif » pour cette région.

Si l'on considère les résultats d'après les communautés ethniques, les nombres apparaissent également à première vue assez divergents. Mais l'analyse statistique de l'ensemble ($\chi^2 = 10,002$) n'est pas significative. Si nous prenons à part les Druzes, communauté qui semble se distinguer nettement des autres du fait de l'absence totale de la tare chez les 105 sujets éprouvés, le χ^2 après correction de Yates est de 2,826, ce qui est également non significatif (χ^2 5 % = 3,84). Ce caractère biologique singulier des Druzes pourrait être dû, soit à la vie endogamique de cette communauté (dérive génétique ?), soit au fait que la majorité de ce groupe habite la

montagne, dans une région qui ne fut jamais impaludée et où la déficience en G-6-P-D représente donc un caractère plutôt défavorable.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. E. Bowman et D. G. Walker, *IIe Conférence internationale de Génétique humaine*, Rome, 1961.

(2) S. A. Doxiades, Ph. Fessas, T. Valaes et N. Mastrokalos, *Lancet*, 1, 1961, p. 297.

(3) Ph. Fessas, William and Wilkie Co éd., p. 88-90.

(4) A. Szeinberg, *Ibid.*, p. 69-72.

(5) N. Taleb, *Revue Médicale du Moyen-Orient*, 11, 1954, p. 508-510.

(6) L. Zannos-Mariolea et Ch. Kattanis, *Blood*, 18, 1961, p. 34-47.

(7) M. Adinolfi, L. Bernini, B. Latte, A. Motulski et M. Siniscalco, *IIe Conférence internationale de Génétique humaine*, Rome, 1961.

(*Laboratoire de Biochimie hématologique
de la Faculté française de Médecine de Beyrouth, Liban*
et *Centre d'Hémotypologie du Centre National
de la Recherche Scientifique, Toulouse.*)

BIOPHYSIQUE. — *Étude de la transition* R → S *de la β-lactoglobuline par spectropolarimétrie et par spectrophotométrie de différences.* Note (*) de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

La transition R → S est un changement de conformation stable dans lequel sont étroitement impliqués un groupe SH et un groupe indole par demi-molécule de β-lactoglobuline. Les données thermodynamiques correspondant au processus d'activation ont été calculées.

La β-lactoglobuline est une protéine globulaire typique qui se prête particulièrement bien aux études de changement de conformations structurales et de masses moléculaires. En effet, quand on fait varier l'activité des ions hydrogènes dans une zone de pH comprise entre 6 et 9 on observe deux transformations concomitantes; l'une est la scission de la molécule en deux sous-unités identiques ([1]), l'autre une modification de la structure tertiaire, où la protéine de forme native, N, passe réversiblement à une forme, R, bien caractérisée par ses propriétés optiques [([2]), ([3])].

Après ce changement de configuration que Tanford appelle : transition N ⇌ R, peut se produire un autre changement de configuration que nous proposons d'appeler : transition R → S. Cette modification de structure se traduit par le démasquage d'un groupe SH par demi-molécule de β-lactoglobuline, par une variation importante du pouvoir rotatoire, par l'apparition de différences dans le spectre d'absorption de la protéine et par une libération de protons.

La transition de la forme R à la forme S de la β-lactoglobuline peut être obtenue par des agents dénaturants divers tels que les sels de métaux lourds, les alcalis, la chaleur, etc. ([4]). Parmi ces agents, l'ion mercurique présente un triple avantage pour l'étude de cette transition :

1° il réagit rapidement avec la forme R de la β-lactoglobuline pour donner la forme S, il ne réagit pas avec la forme native N;

2° il réagit stœchiométriquement (*fig.* 1 et 2) à raison d'un ion Hg^{++} par molécule dimère (nous admettons qu'un ion Hg^{++} peut se fixer entre deux demi-molécules homologues; par contre, l'ion Ag^{+} étant monovalent, deux ions sont nécessaires pour la même réaction);

3° il réagit spécifiquement avec les thiols, ce qui est confirmé ici par le fait qu'un ion mercurique inhibe l'oxydation de la β-lactoglobuline par le ferricyanure de potassium en présence d'ion Cu^{++}, cela indique qu'un groupe SH joue un rôle déterminant dans le mécanisme de cette transition.

L'ion mercurique permet donc à la fois de transformer la molécule, d'identifier et de dénombrer les groupes intéressés dans cette transformation.

Comme le montrent les figures 1 et 2, le changement de configuration R → S mis en évidence par spectropolarimétrie est étroitement associé à une modification du spectre d'absorption de la protéine au voisinage de 300 mμ, le spectre de différence d'absorption entre les lactoglobulines R et S indique qu'au cours de la transition un noyau indole subit un effet hypsochrome et hypochrome comme si ce chromophore passait, lors de la transition R → S, d'un milieu peu polaire, région à structure micellaire au sein de la protéine globulaire, à un milieu plus

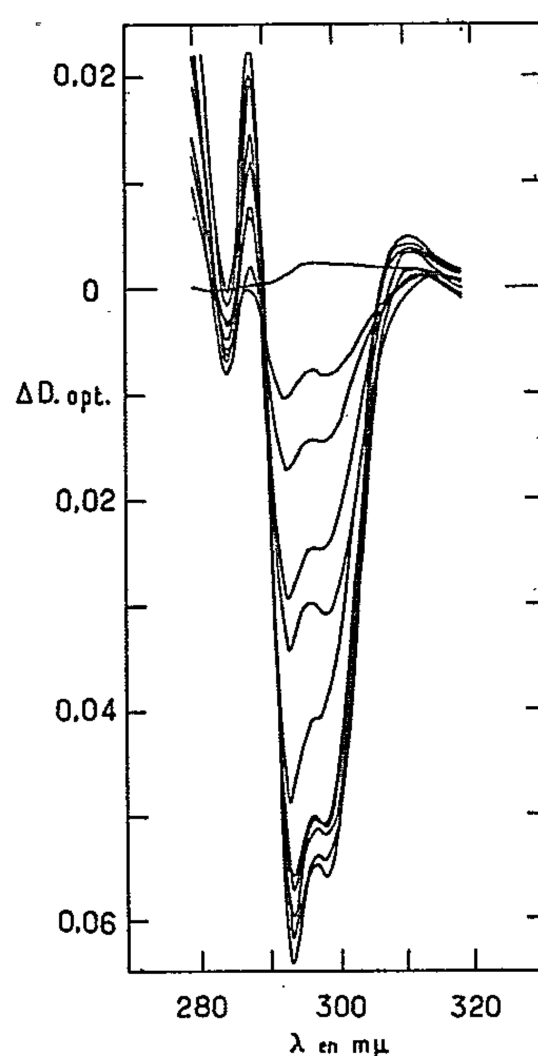


Fig. 1. — Spectres de différences d'absorption de solutions de β-lactoglobuline A (1,43 mg/ml à 20°C et pH 8,6 en tampon véronal) en présence de quantités croissantes d'ions Hg^{++}.

polaire tel que le solvant aqueux libre. Une interaction directe entre le groupe SH et le résidu tryptophane, dans les lactoglobulines N et R, n'est pas à écarter.

Cette transition R → S peut être obtenue en l'absence d'ions de métaux lourds, par chauffage d'une solution aqueuse de β-lactoglobuline, l'augmentation d'activité des ions OH^- facilite considérablement la réaction. Bien que le processus de cette transformation ne soit pas le même par action des différents agents, la forme de β-lactoglobuline obtenue lorsqu'on revient à des conditions standards d'observation est toujours la même.

Le traitement thermique de la β-lactoglobuline a l'avantage de permettre une étude cinétique et thermodynamique de la transition R → S. La cinétique de cette réaction a été suivie, à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary 15, par l'observation de la différence de spectre caractéristique, à 300 mμ, que présente la lactoglobuline S par rapport à la

β-lactoglobuline R. L'étude de cette réaction a été faite en fonction de la concentration en β-lactoglobuline et en fonction de la température et de l'activité en ions hydrogènes de la solution.

La transition R → S est indépendante de la concentration et, ainsi que le montre la représentation en $\log(C_0/C)^o$ en fonction du temps (*fig.* 3),

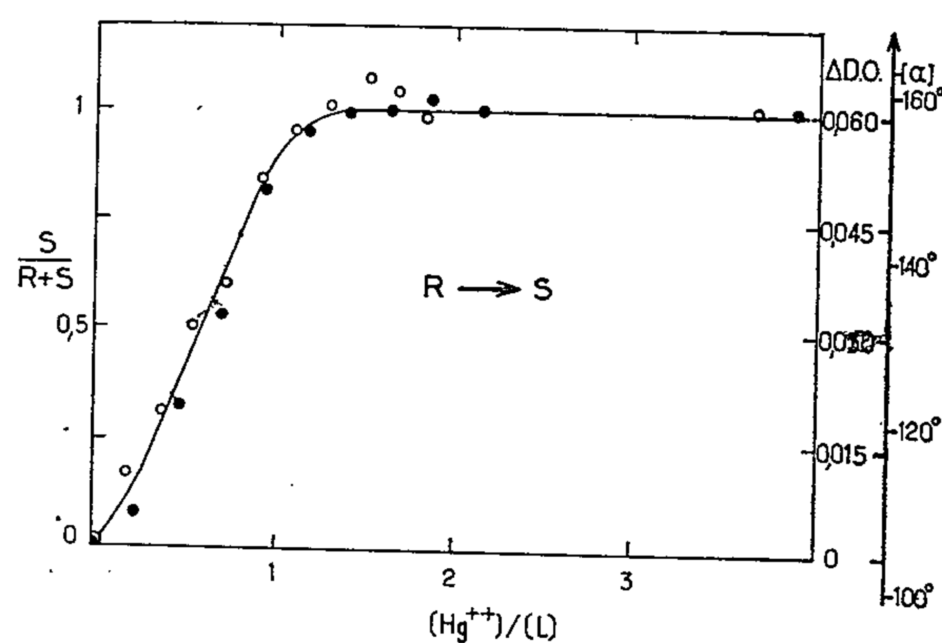


Fig. 2. — Transition R → S provoquée par l'ion Hg^{++} :
—○— suivie par mesure de la différence de densité optique à 2 935 Å;
—●— suivie par polarimétrie à 4 358 Å.

la réaction est du premier ordre. Les constantes thermodynamiques relatives au processus d'activation ont été calculées :

A pH 7 et à 75°C :

$$\Delta G^{\neq} = 23\,000 \text{ cal/mole},$$
$$\Delta H^{\neq} = 38\,000 \text{ cal/mole},$$
$$\Delta S^{\neq} = 40 \text{ cal/mole/degré}.$$

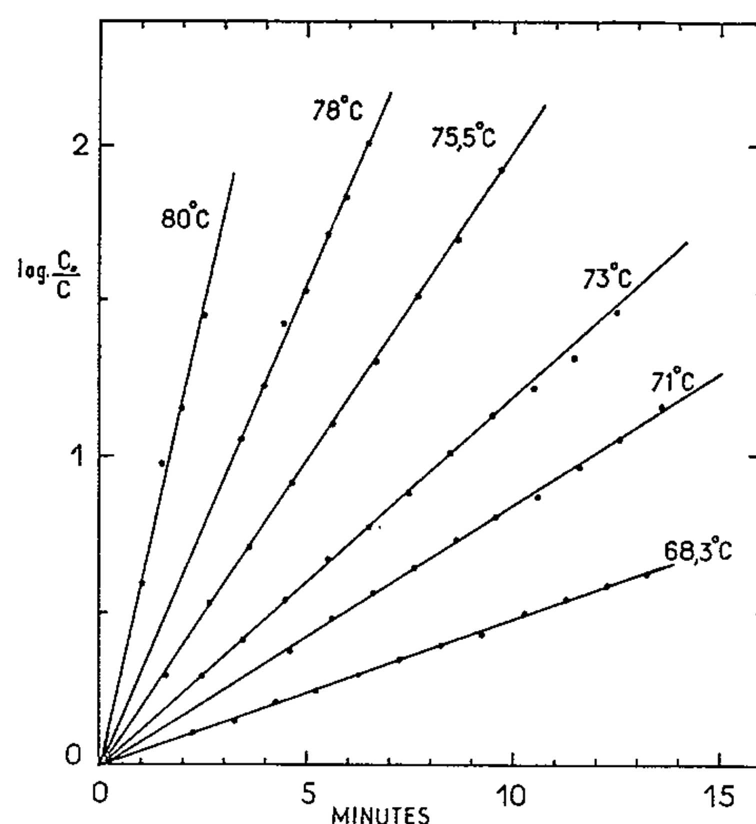


Fig. 3. — Cinétique de la réaction R → S à différentes températures dans la représentation du premier ordre. β-lactoglobuline B, 1,7 mg/ml à 20°C et à pH 6,9 en tampon phosphate.

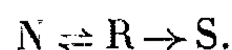
La vitesse de réaction dépend fortement de la valeur du pH de la solution; à une température donnée elle est d'autant plus rapide que la valeur du pH est plus élevée, on peut également dire que, pour une constante de vitesse donnée, k, on obtient des réactions isocinétiques pour les couples de valeurs température-pH, suivantes ($k = 17.10^{-3}\,s^{-1}$) :

T (°C)................	75	65	55	45
pH...................	8,3	9,5	9,8	10,1

Ces données montrent que le facteur température et le facteur pH ne sont pas des variables indépendantes. Cependant, il doit être possible de distinguer l'action de la chaleur de l'action des ions OH^-.

La molécule de β-lactoglobuline possède donc une transition irréversible, $R \rightarrow S$, liée au démasquage d'un groupe SH et d'un résidu tryptophane, ce changement de conformation parfaitement défini ne permet plus d'observer la transition réversible $N \rightleftharpoons R$ où étaient impliqués un groupe carboxylique et un groupe tyrosile.

Nous sommes donc en droit d'écrire le schéma suivant :



$$N \rightleftharpoons R \rightarrow S.$$

La transition $N \rightleftharpoons R$ est une fonction simple du pH, $\log(R/N) = pH - pK$, où pK égale 7.75 à 20°C, ce qui permet de comprendre que la transition $R \rightarrow S$ ne puisse pratiquement pas se faire au-dessous de pH 6. La transition $N \rightleftharpoons R$ rendrait le groupe SH plus accessible au solvant et la réaction qui est à l'origine de la transition $R \rightarrow S$ serait alors possible.

Les β-lactoglobulines A et B se comportent qualitativement de la même manière.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) C. Georges, S. Guinand et J. Tonnelat, *Biochim. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 737.
(2) C. Tanford, L. G. Bunville et Y. Nozaki, *J. Amer. Chim. Soc.*, 81, 1959, p. 4032.
(3) D. Pantaloni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2459; 256, 1963, p. 4944.
(4) D. Pantaloni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1884.

(Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Effets de la* L-*cystine sur la croissance de* Spirodela polyrhiza *en conditions hétérotrophes*. Note (*) de M. **Georges Martin**, présentée par M. Robert Courrier.

La cystine (ou la cystéine) se comporte en substance indispensable à la croissance d'une souche de *Spirodela polyrhiza* cultivée à l'obscurité sur un milieu synthétique sucré.

La culture hétérotrophe des végétaux chlorophylliens, notamment des Lemnacées présente des difficultés particulières. Dans le cas de *Lemna minor*, un complément photosynthétique de lumière rouge serait nécessaire pour assurer une croissance rapide et indéfinie sur des milieux renfermant du saccharose comme source carbonée ([1]). Parmi les facteurs chimiques connus, seule la kinétine pourrait remplacer au moins partiellement ce complément photosynthétique ([1]). Mais en fait, à cet égard, de grandes différences ont été observées entre les espèces étudiées, voire même entre les souches d'une même espèce [([1]) à ([4])].

Cherchant les conditions favorables à la culture de *Spirodela polyrhiza* à l'obscurité sur un milieu déjà utilisé additionné de saccharose, d'asparagine et de kinétine, j'ai observé que la croissance était extrêmement lente, mais que l'addition de L-cystine à ce milieu en assurait une importante accélération.

Dans le présent travail, les effets de la cystine sur la croissance de *S. polyrhiza* ont été étudiés dans des milieux renfermant différents sucres, à l'obscurité totale ainsi que dans des conditions d'éclairement réduit (3 000 lx, tubes Mazdafluor « blanc de luxe », 1 h par jour). D'autre part, on a recherché les effets de quelques autres composés organiques soufrés.

Les plantes sont cultivées aseptiquement dans des fioles coniques selon les conditions déjà décrites ([5]). Le milieu minéral de base ([6]) est additionné de 1 g d'asparagine, 15 g de glucose, de fructose ou de saccharose et de 500 μg de Cl^-(NaCl) par litre. La cystine est ajoutée à des concentrations variées avant stérilisation des milieux. Six frondes jaunes provenant d'un clône entretenus en conditions hétérotrophes sont utilisées pour l'ensemencement de chaque culture. Les fioles sont placées dans une enceinte climatisée à 22°C et éclairée pendant 1 h par jour, ou à 25°C à l'obscurité totale ([7]). Dans ces conditions, on n'observe aucun développement sur le milieu non additionné de sucre. Sur les milieux sucrés et à l'*obscurité totale*, la croissance des frondes est très lente par rapport à la croissance normale (16 h d'éclairement par jour) : les plantes sont pigmentées en jaune, leur surface est réduite et leurs racines sont atrophiées. *Avec un éclairement de* 1 h *par jour*, les plantes sont faiblement pigmentées de chlorophylle et d'anthocyannes; leur croissance est également lente. Dans les deux cas, l'addition de cystine au milieu de culture provoque un accroissement du

taux de multiplication et de la surface des frondes et une augmentation considérable du poids de la récolte (tableau I). *A l'obscurité totale*, la croissance est très faible, même en présence de facteurs organiques classiques. L'addition de cystine accroît fortement les poids de récolte (tableau II).

TABLEAU I.

Effets de la L-cystine *sur la croissance de* Spirodela polyrhiza *cultivé en conditions hétérotrophes sur un milieu au saccharose.*

		Poids des récoltes sèches (mg).	
		Obscurité totale (31 jours).	1 h d'éclairement (21 jours).
L-cystine (mg/l).	0	2,5	12
	1	11	35
	10	–	65
	100	44	60

TABLEAU II.

Effets de la L-cystine *sur la croissance de* Spirodela polyrhiza *cultivé à l'obscurité totale en présence de différents sucres, avec ou sans facteurs organiques de croissance.*

		Poids des récoltes sèches (mg), en présence de		
		Glucose.	Fructose.	Saccharose.
Sans facteurs organiques de croissance. (30 jours de culture.)				
L-cystine (mg/l).	0	4,5	7	3,5
	10	70	120	21
	40	100	100	52
Avec facteurs organiques de croissance (*). (25 jours de culture.)				
L-cystine (m/gl).	0	15	10	11
	10	22	60	38
	40	60	–	–

(*) *Facteurs organiques de croissance* (en mg/l) : thiamine, 0,50; biotine, 0,25; inositol, 2,5; pantothénate, 1,0; pyridoxine, 0,50; gibbérelline, 0,15; kinétine, 0,60.

La L-cystéine exerce des effets analogues à ceux de la L-cystine. La L-méthionine et le L-glutathion sont inactifs sur la croissance.

De faibles effets « stimulants » de la L-cystine et de la L-cystéine sur la croissance de plantes entières, organes ou tissus isolés, ont déjà été signalés, notamment sur *Spirodela polyrhiza* [(1), (8)]. Or la cystine (ou la cystéine) se comporte ici, comme facteur indispensable à la croissance de *S. polyrhiza* en conditions hétérotrophes.

Les concentrations requises sont très supérieures à celles qui caractérisent généralement les facteurs organiques de croissance. Ce fait suggère un rôle macrotrophique et conduit à considérer que l'impossibilité de cultiver *Spirodela* à l'obscurité en absence de cystine provient d'un défaut d'utilisation des sulfates par cette plante dans les conditions hétérotrophes. Une telle hypothèse serait conforme aux résultats de Fromageot et

Perez-Milan ([9]) montrant que la réduction des sulfates dans les feuilles isolées de Tabac est fortement ralentie à l'obscurité. Cependant, contrairement à ce qui a lieu avec les microorganismes ([10]) et avec les tissus de Mammifères, la méthionine ne peut pas remplacer la cystine chez *S. polyrhiza*.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) W. S. HILLMAN, *Science*, 126, 1957, p. 165.

(2) P. R. GORHAM, *Amer. J. Botany*, 32, 1945, p. 496.

(3) P. R. GORHAM, *J. Can. Res.*, C. 28, 1950, p. 356.

(4) E. LANDOLT, *Ber. Schweitz. Bot. Ges.*, 67, 1957, p. 271.

(5) G. MARTIN, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 9, 1963, p. 134.

(6) G. MARTIN, *Plant and Soil*, 18, 1963, p. 258.

(7) Afin d'en assurer l'homogénéité, toutes les cultures sont soumises au départ à un éclairement de 3 000 lx pendant 2 h à 22°C.

(8) D. H. SMITH et J. E. CASTLE, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 809.

(9) P. FROMAGEOT et H. PEREZ-MILAN, *Comptes rendus*, 243, 1960, p. 1061.

(10) T. NAKAMURA, *J. Gen. Microb.*, 27, 1962, p. 221.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques effets pharmacologiques d'un nouvel hypotenseur végétal à action rapide, forte et prolongée.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

M. le Professeur Aubréville a mis à notre disposition 2 kg d'écorces qui étaient accompagnées d'échantillons d'herbier prélevés sur l'arbre même qui avait fourni ces écorces. Nous avons pu nous assurer qu'il s'agissait d'une Apocynacée africaine que Stapf avait décrite initialement sous le nom de *Polyadoa Elliotii* (1), puis qu'il avait fait passer dans le genre *Picralima* (2) avant que Pichon la transfère dans le genre *Hunteria* (3).

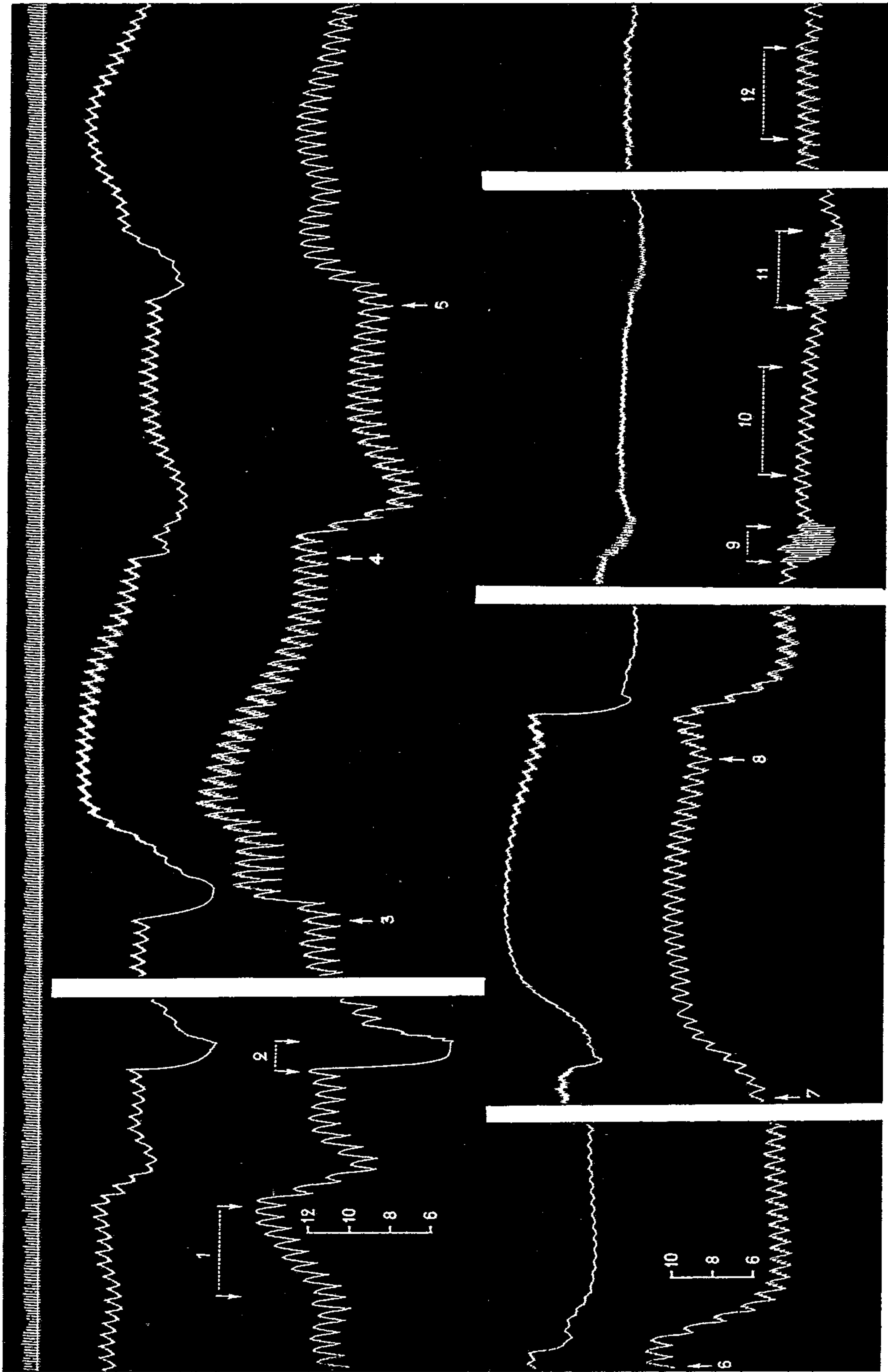
Les écorces finement pulvérisées ont été — dans un ballon pourvu d'un réfrigérant ascendant — extraites par 8 fois leur poids d'eau distillée, d'abord au bain-marie pendant 4 h, puis à la température du laboratoire pendant 20 h. Après filtration sur papier plissé, l'extrait qui donnait un abondant précipité par les réactifs précipitants des alcaloïdes, fut additionné de 0,80 g de chlorure de sodium par 100 ml, et essayé sur l'animal.

Les expériences toutes concordantes que nous avons pratiquées sur des chiens anesthésiés par le chloralose nous ont révélé l'activité hypotensive de l'extrait ainsi préparé, activité qui se manifeste presque aussitôt après l'injection intraveineuse de celui-ci, amène la pression carotidienne à plusieurs centimètres de mercure au-dessous de son niveau initial et ne la laisse revenir à ce niveau que longtemps plus tard.

C'est ainsi que, dans l'expérience dont le tracé accompagne cette Note, nous avons pu constater que déjà après l'injection de la dose de 0,2 ml/kg d'extrait la pression carotidienne s'est abaissée de 127 à 84, soit de 43 mm de mercure, puis, après être remontée passagèrement à 105, est redescendue à 98, soit encore à 29 mm de mercure au-dessous de son niveau initial. La respiration et l'activité cardiaque ne paraissent avoir subi aucune altération concomitante à l'hypotension. A cette dose de 0,2 ml/kg l'extrait paraît avoir une activité sympathicolytique faible que démontrent apparemment, d'une part la diminution de l'hypertension produite par l'adrénaline, d'autre part la réduction de la vasoconstriction rénale provoquée par cette dernière. En effet, après injection de 0,2 ml/kg de

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Chien de 10 kg anesthésié par le chloralose 12 cg/kg, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : Temps en secondes. 2e et 4e lignes : Oncogramme. 3e et 5e lignes : Tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène en 3, 5 et 7, 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 4, 2 ml, en 6, 4 ml, en 8, 8 ml d'extrait aqueux au 8e des écorces de tronc de l'Apocynacée primitivement décrite par Stapf sous le nom de *Polyadoa Elliotii*. En outre, entre la fin du 3e tracé inférieur et le début du 4e tracé inférieur, l'animal a reçu dans les veines 30 ml du même extrait. En 1 et en 10 on a pratiqué l'occlusion de la carotide. Enfin on a faradisé le bout périphérique du pneumogastrique droit, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant en 2 et en 9 de 5 cm, en 11 et en 12 de 0 cm. — Tracés réduits de 100 à 55.



notre extrait, 0,02 mg d'adrénaline n'ont plus élevé la pression carotidienne que de 98 à 127, 120 et 129, soit de 31 mm de mercure, alors qu'initialement ils l'avaient haussée de 122 à 156, 155 et 174, donc de 52 mm de mercure.

A la suite de l'injection de 0,4 ml/kg d'extrait, la pression carotidienne s'est abaissée jusqu'à 60 mm de mercure au-dessous de ce qu'elle était initialement et est demeurée très longtemps au voisinage de ce niveau minimal. L'adrénaline, à la même dose que précédemment, a alors élevé la pression carotidienne de 63 à 105, soit de 42 mm de mercure, c'est-à-dire s'est montrée plus fortement hypertensive qu'après la première injection de l'extrait. La vasoconstriction rénale est demeurée à peu près la même qu'alors. Contrairement à ce qu'on observe avec les véritables sympathicolytiques, l'activité adrénalinolytique n'a pas augmenté ici proportionnellement à la dose injectée. En outre, après que l'adrénaline l'ait fait monter à son niveau maximal, la pression carotidienne n'est redescendue que très lentement et est restée pendant longtemps très supérieure à ce qu'elle était à la suite de l'injection d'extrait. L'adrénaline se comporte donc comme un antagoniste de l'action hypotensive de notre extrait, et cela bien qu'elle soit dépourvue de l'activité musculotrope directe des poisons du type du chlorure de baryum.

Après une nouvelle injection, celle-ci de 0,8 ml/kg du même extrait, on a enregistré une hypotension maximale de 42 mm de mercure, la pression carotidienne passant alors de 92 à 50 mm de mercure.

Enfin, à la suite de l'injection de 3 ml/kg du toujours même extrait, la pression carotidienne a baissé de 104 à 50, soit de 54 mm de mercure.

Sur le même tracé on peut constater que l'inhibition cardiaque provoquée par la faradisation du bout périphérique du vague droit qui s'était manifestée initialement par un arrêt total du cœur quand l'écartement des bobines était chariot de Du Bois Reymond était de 5 cm, s'est trouvée fortement réduite, en l'espèce transformée en un simple ralentissement des contractions cardiaques, après qu'on eut injecté à l'animal 0,2 ml/kg + 0,4 ml/kg + 0,8 ml/kg de notre extrait, même si l'écartement des bobines était devenu nul. Quand l'animal eut reçu une nouvelle dose d'extrait, celle-ci de 3 ml/kg, la faradisation du vague droit se montra totalement inefficace. Il convient d'ajouter que l'hypertension produite par l'occlusion carotidienne fut déjà totalement supprimée par l'injection de 0,2 ml/kg + 0,4 ml/kg + 0,8 ml/kg de notre extrait.

Il résulte de nos expériences que l'extrait de l'Apocynacée que Stapf avait décrite initialement sous le nom de *Polyadoa Elliotii* possède un puissant pouvoir hypotenseur qui met en jeu des mécanismes analogues à ceux qui réagissent à l'injection de certaines bases ammonium quaternaires.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) STAPF, *Kew Bull.*, 1908, p. 302.

(2) STAPF, *in* DYER, *Flora of Trop. Africa*, 4, n° 1, 1902, p. 104.

(3) PICHON, in *Boletin da Sociedade Broteriana*, 27, 1953, p. 97.

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition complète, par la p-hydroxyacétophénone, de l'activité cancérogène du jaune de beurre sur le foie du Rat.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie, **Nguyen P. Buu-Hoï**, Mme **Lucienne Hurst** et M. **Nguyen B. Giao**.

1. Stimulés par la connaissance, en 1949, d'un cas de régression rapide des localisations primaire et métastatiques d'un chorioépithéliome chez une malade traitée à la *p*-hydroxypropiophénone [PHP, form. (I)] (1), nous avions entrepris deux séries de recherches concernant : 1° L'action éventuelle de la drogue sur l'évolution de cancers, *a.* chez des souris sujettes au carcinome spontané de la mamelle; *b.* chez des rats en cours de cancérisation du foie par le 4-diméthylaminoazobenzène (DAB); 2° Une possible action déprimante de la PHP sur les sécrétions hypophysaires, *a.* chez des souris normales des deux sexes et de différents âges; *b.* chez des rats des deux sexes, castrés ou entiers. En effet, dans plusieurs publications depuis 1936, l'un de nous avait signalé le retard apporté à certains processus de cancérisation par la radiodestruction de l'hypophyse ou l'extirpation de cette glande [(2), (3)].

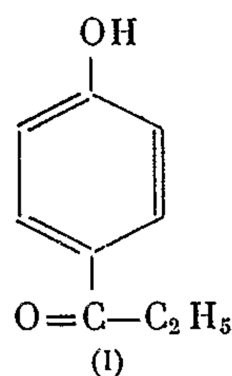
En ce qui concerne les effets hormonaux de l'administration prolongée de la PHP par voie digestive, on avait constaté des différences dans l'inhibition de diverses sécrétions de l'antéhypophyse, sans que la structure de celle-ci subisse de changement (4). En revanche, l'évolution du carcinome mammaire chez la Souris n'avait pas été modifiée (5); d'autre part, plusieurs expériences, ayant consisté dans l'alimentation de rats avec un mélange nutritif additionné de 0,6 g de DAB et 10 g de PHP par kilogramme ne donnèrent pas de résultat significatif et ne furent pas publiées.

Mais la cause de ce dernier échec pouvait s'expliquer par les constatations, en 1954, de Robertson et coll. (6), qui rapportèrent avoir obtenu l'inhibition complète du pouvoir cancérogène du 3'-méthyl-DAB, par l'administration de très fortes doses de PHP (à partir de 16,7 g jusqu'à 200 g par kilogramme de nourriture), alors que les doses moindres étaient sans effet. Bien qu'ils signalassent l'atrophie testiculaire consécutive au traitement, ces auteurs (cependant les mêmes qui, précédemment, avaient réalisé une inhibition semblable par l'hypophysectomie) (7), se refusaient à rapporter l'action de la PHP à une influence hypophysaire.

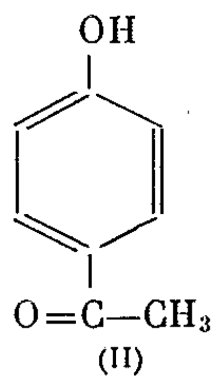
En 1957, Baba confirma l'inhibition en question de l'induction d'hépatome chez des rats recevant une nourriture contenant 0,6 g de DAB et 10 g de PHP, c'est-à-dire aux mêmes doses que dans nos expériences négatives, mais avec un régime alimentaire très différent; par comparaison avec les témoins recevant du DAB seul, ceux traités par PHP présentaient une réduction du poids de l'hypophyse, des surrénales et des testicules.

Néanmoins, l'auteur japonais expliqua ces changements par l'action œstrogénique de la PHP; il conclut — comme les expérimentateurs américains — que l'inhibition de la cancérisation serait sans relation avec le système hormonal, mais due à un effet direct de détoxication de l'azoïque au niveau de la cellule hépatique ([8]).

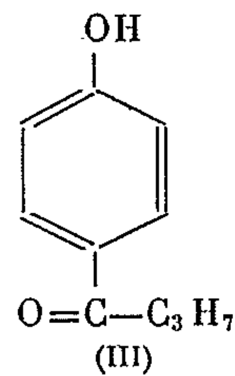
2. Ayant réalisé, au cours de ces dernières années, diverses expériences qui montrent le rôle important joué par des déséquilibres hormonaux dans la production expérimentale de tumeurs hépatiques par le DAB, nous avons recherché comment se comporteraient comparativement deux autres cétones phénoliques : la *p*-hydroxyacétophénone (II) non œstrogène ([9]), et la *p*-hydroxybutyrophénone (III) ([10]) plus œstrogène que la *p*-hydroxypropiophénone qui, elle-même, l'est très peu ([11]).



(I)



(II)



(III)

Vingt-huit rats Wistar adultes, pesant en moyenne environ 400 g, ont tous été mis à notre régime carencé habituel, auquel était ajouté 0,06 % de DAB; 10 animaux d'un premier lot ne recevaient pas d'autre additif dans leur nourriture, tandis qu'à celle d'un deuxième lot de 10 rats on avait ajouté 15 g/kg de *p*-hydroxyacétophénone (PHA) et, à la nourriture des 8 derniers rats, 15 g/kg de *p*-hydroxybutyrophénone (PHB). Les animaux étaient sacrifiés lorsque la chute du poids et le mauvais état général faisaient craindre une mort prochaine. Voici nos constatations :

Lot I (DAB seul), comprenant 8 mâles et 2 femelles : Les sacrifices ont été effectués après 91, 101, 162, 174, 195, 201, 206, 232, 234 et 312 jours. Chez trois mâles, les lésions étaient (après 91, 101 et 206 jours) celles que nous avons décrites comme correspondant au stade IV ([12]). Les sept autres animaux étaient porteurs d'hépatomes ou de cholangiocarcinomes (dont les deux femelles, après 201 et 312 jours). Le poids du testicule n'avait pas subi de réduction importante (en moyenne 1,33 g; la spermatogenèse était conservée. Les surrénales pesaient en moyenne 45,4 mg et leur structure paraissait normale.

Lot II (DAB + PHA) : Des 10 rats, tous mâles, deux sont morts spontanément aux 3e et 27e jours du traitement. Les autres ont été sacrifiés après 89, 192, 221, 271, 341, 392, 418 et 465 jours. Les foies, dont l'aspect était resté normal jusqu'au 8e mois du traitement, présentaient ultérieurement quelques rares granulations; si, chez tous, on trouvait à l'examen histologique une forte surcharge graisseuse des hépatocytes, il n'y avait

pas de véritable prolifération canaliculaire destructive des lobules, ni de cirrhose, ni de tumeur. Une légère augmentation progressive du poids du foie et une forte surcharge graisseuse coïncidaient avec la formation diffuse de dépôts de tissu adipeux dans l'organisme et une amélioration de l'état général. La régression du volume du testicule, nette à partir du 4e mois, était de marche lente (poids moyen : 0,69 g); au microscope, on trouve presque toujours, parmi les tubes atrophiés, quelques-uns où persiste un peu de spermatogenèse. Les surrénales, proportionnellement plus atrophiées pendant les premiers 12 mois du traitement qu'ultérieurement, contiennent des cellules du cortex (fasciculée et réticulée surtout) ayant subi quelques altérations histologiques; leur poids moyen était de 32 mg.

Lot III (DAB + PHB) : Les 8 rats, tous mâles, ont été sacrifiés après 52, 115, 141, 202, 237, 281, 297 et 314 jours. Dans le foie d'aucun d'entre eux non plus, on n'a relevé de cirrhose ou de cancer; mais toujours une forte surcharge graisseuse. A partir du 7e mois, la surface de l'organe présentait quelques petites granulations devenant kystiques au 11e mois; elles correspondaient à de petites cholangiectasies. L'atrophie testiculaire précoce devenait rapidement très marquée (poids moyen : 0,22 g), avec disparition totale de la spermatogenèse. Le poids moyen des surrénales était de 34 mg.

Conclusions. — 1° La PHA supprime totalement l'action cancérogène du DAB, en même temps qu'elle provoque de l'atrophie des surrénales et des testicules (dont la spermatogenèse est fortement perturbée) et un important dépôt de graisse dans les tissus. Ces effets ne peuvent être imputés à un pouvoir œstrogène qui n'existe pas;

2° La PHB, qui est nettement œstrogène, et la PHP qui l'est faiblement, inhibent — ou tout au moins retardent fortement — le processus de cancérisation du foie par le DAB, et produisent une atrophie testiculaire plus rapide et plus marquée;

3° L'action freinatrice de ces trois composées sur la cancérisation du foie paraît liée à la structure cétonique parahydroxylée qui leur est commune;

4° L'inhibition totale, obtenue par la PHA, ainsi que certains troubles qui l'accompagnent, rappellent ceux que produit un inhibiteur du fonctionnement de la corticosurrénale, l'*o-p'*-dichlorodiphényldichloroéthane [13]; aussi est-on conduit à supposer un mécanisme d'action similaire dans les deux cas.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) M. Perrault, J. Vignalon et M. Étienne, *Bull. Mém. Soc. méd. Hôp. Paris*, 65, 1949, p. 1008.
(2) A. Lacassagne et W. Nyka, *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 822.
(3) A. Lacassagne et A. Chamorro, *Ibid.*, 131, 1939, p. 1077.

(4) A. Lacassagne, A. Chamorro et N. P. Buu-Hoï, *Presse médic.*, 59, 1951, p. 1413.
(5) A. Lacassagne, A. Chamorro et N. P. Buu-Hoï, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 95.
(6) C. H. Robertson, A. C. Griffin et H. L. Richardson, *J. nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 519.
(7) C. H. Robertson, M. A. O'Neal, A. C. Griffin et H. L. Richardson, *Cancer Res.*, 13, 1953, p. 776.
(8) T. Baba, *Gann*, 48, 1957, p. 145.
(9) E. C. Dodds, L. Golberg, E. I. Grunfeld, W. Lawson, C. Saffer Jr et R. Robinson, *Proc. Roy. Soc.*, (B), 132, 1944, p. 83.
(10) A. Chamorro, N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 402.
(11) A. Lacassagne, A. Chamorro, N. P. Buu-Hoï et N. Dat-Xuong, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 419.
(12) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1576.
(13) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5474.

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Ségrégation familiale d'une translocation* 5∾13 *déterminant une monosomie et une trisomie partielles du bras court du chromosome* 5 : *Maladie du « Cri du chat » et sa « réciproque »* [1]. Note [*]

de MM. **Jérôme Lejeune**, **Jacques Lafourcade**, **Roland Berger** et **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie.

Parmi les quatre enfants actuellement vivants d'une femme normale porteuse d'une translocation de la partie distale du bras court du chromosome 5 sur le bras long du 13, on observe trois caryotypes différents : normal chez l'une, délétion du 5 chez la proposante et trisomie pour le fragment transloqué chez les deux autres.

L'étude de trois cas rapportés dans une Note précédente [2], puis l'analyse de six cas au total [3] nous a permis d'isoler un nouveau syndrome constitutionnel caractérisé par la perte d'une partie du bras court du chromosome 5.

L'étude de la famille d'un de ces cas (cas n° 3, I. P. n° 869) [[2], [3]] permet maintenant d'affirmer que cette maladie est effectivement liée à la perte de ce matériel génétique, ce qui en fait le premier exemple de monosomie autosomique démontrée dans l'espèce humaine. Dans cette même fratrie, en effet, deux autres enfants sont atteints d'un état morbide inconnu jusqu'à présent, et déterminé par la présence en triple exemplaire de ce même fragment chromosomique.

Observations. — Famille I. P. n° 869.

La mère, II, 3, née en 1922, présente une double anomalie chromosomique constante dans tous les caryotypes établis (sang périphérique et peau) : un des chromosomes 5 présente un bras court amputé de la moitié de sa longueur environ; un des grands acrocentriques (13-15) montre un excès de longueur du bras long, cet excès étant approximativement égal à la perte de substance du chromosome 5. En raison du phénotype normal, l'hypothèse la plus simple est celle d'une translocation partielle 5∾13.

Le père, II, 2, né en 1918, a un phénotype et un caryotype normaux.

De cette union ont résulté neuf grossesses : deux avortements spontanés au troisième mois (III, 4 et III, 5) et sept enfants nés vivants :

III, 1, garçon, né en 1945, décédé en 1947 de broncho-pneumonie. Grande arriération mentale sans convulsions. La dysmorphie faciale et le caractère du cri auraient été semblables à ceux de sa sœur III, 8. Il pourrait avoir été atteint de la même anomalie que celle-ci (délétion partielle du bras court du chromosome 5).

III, 2, garçon, né en 1946, décédé en 1947 de mastoïdite. Cet enfant d'aspect normal présentait une palmature bilatérale des 2e et 3e orteils. D'après l'observation hospitalière, il souffrait d'arriération mentale profonde avec convulsions. Le cri aurait été normal.

III, 3, fille, née en 1947 à terme pesant 2 500 g. Arriération mentale profonde : à 16 ans et demi, bredouille quelques mots intelligibles seulement pour l'entourage, ne fait pas de phrases, ne sait ni lire ni écrire, ne comprend que quelques ordres très simples. L'habitus extérieur offre peu de particularités notables : petite taille (144 cm), yeux petits sans épicanthus, hypertélorisme (écart inter-pupillaire : 65 mm environ), nez droit et long, oreilles de forme et de position normales. Les 5e orteils sont implantés haut et recouvrent la base des 4e. Menstruations et caractères sexuels secondaires normaux.

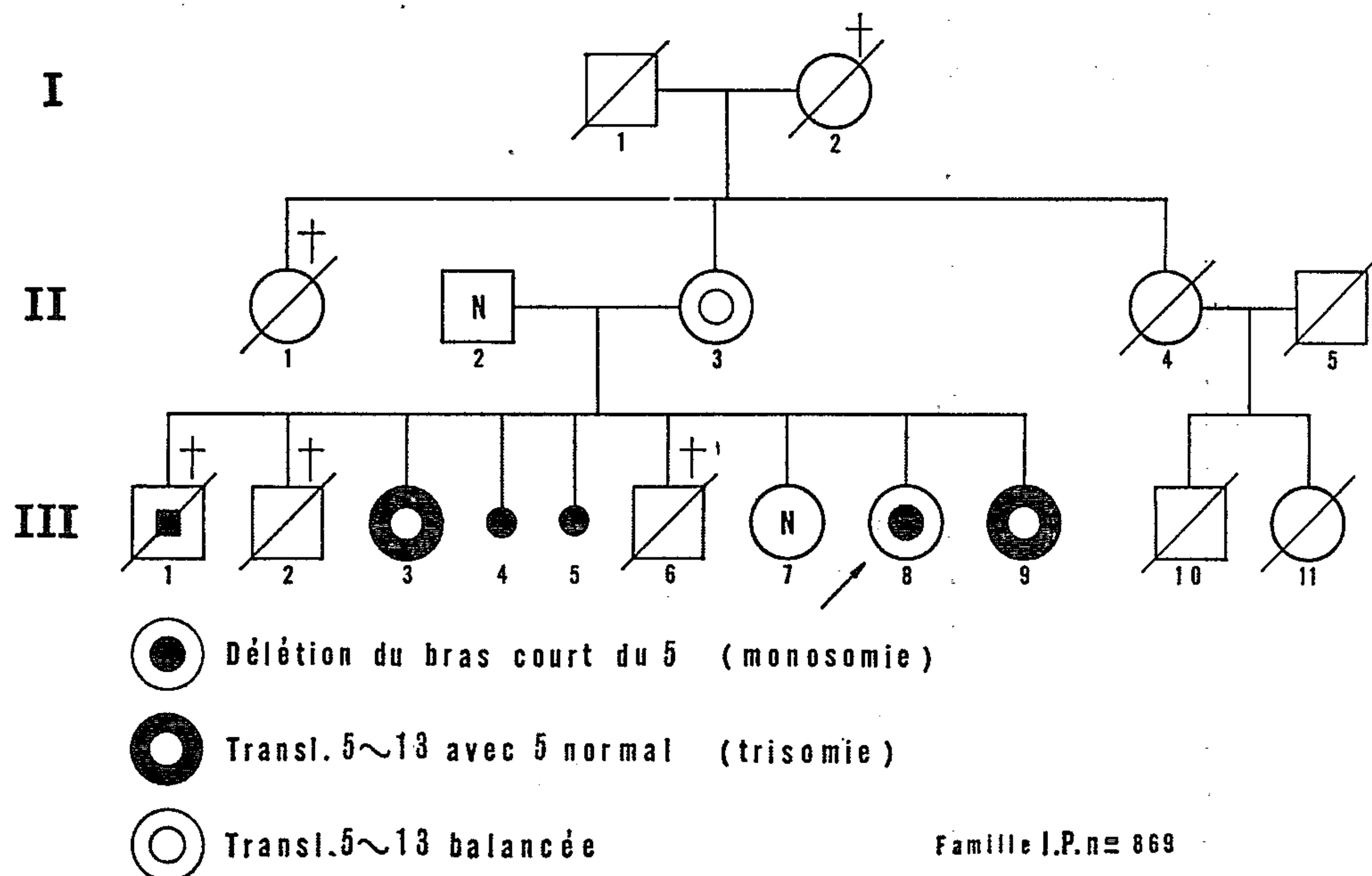


Fig. 1. — Arbre généalogique.

Dermatoglyphes. — Main gauche : *a* 4, *b* 5, *c* 7, *d* 9. Pelote en 7. Triradius axial *t*. Boucle cubitale à chaque doigt : I, 4 crêtes ; II, 2 crêtes, III, 1 crête ; IV, 6 crêtes ; V, 2 crêtes. Main droite : *a* 5, *b* 5, *c* 7, *d* 9. Pelote en 7. Triradius axial *t*. Pelote et triradius accessoires en 9. Boucle cubitale à chaque doigt : I, 8 crêtes ; II, 1 crête ; III, 3 crêtes ; IV, 5 crêtes ; V, 2 crêtes. Pied droit : présence de 4 boucles et de 7 triradius. Pied gauche : 3 boucles, 7 triradius.

Caryotype. — Sur toutes les cellules (sang périphérique), les bras courts des chromosomes 5 sont de taille normale ; un des grands acrocentriques (13-15) présente un excès de longueur du bras long. Ce chromosome

EXPLICATIONS DE LA FIGURE.

Fig. 2. — Caryotypes des sujets, II, 3 ; III, 7 ; III, 8 et III, 9.
Seules les paires 4-5 et 13-15 sont représentées.

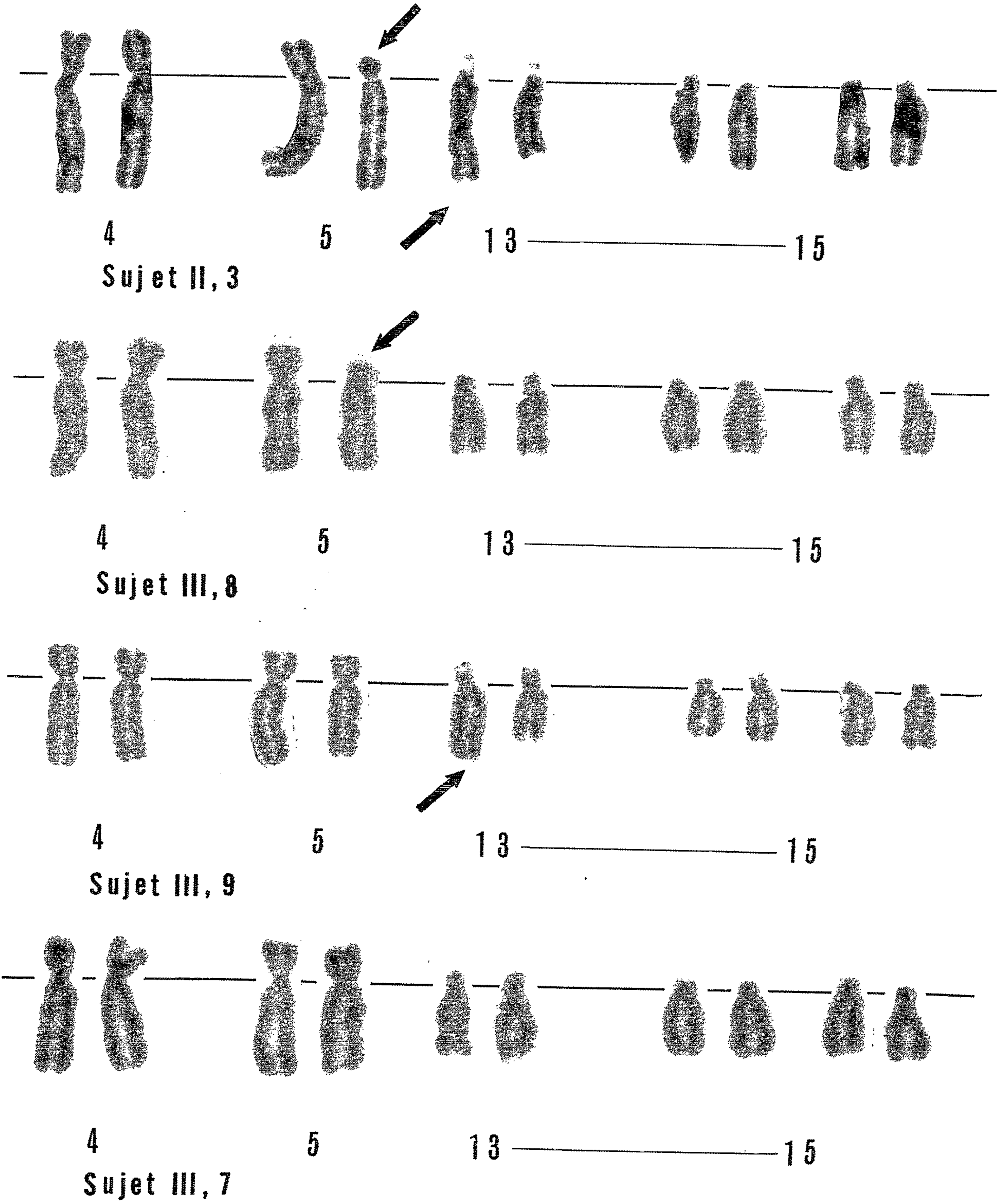

4
5
13
15
Sujet II, 3
4
5
13
15
Sujet III, 8
4
5
13
15
Sujet III, 9
4
5
13
15
Sujet III, 7

Fig. I.

est semblable au grand 13 de la mère. Cette enfant possède donc en triple exemplaire une portion du bras court du chromosome 5.

III, 6, garçon, né en 1959, décédé en 1961 de déshydratation aiguë par diarrhée. Son aspect et son développement intellectuel auraient été absolument normaux.

III, 7, fille, née en 1960, de phénotype et caryotype normaux.

III, 8, fille, née en 1962, maladie du « Cri du chat » typique (cas n° 3, I. P. n° 869) [(2), (3)] : dysmorphie faciale, grande arriération mentale avec hypotrophie, « cri du chat », anomalies dermatoglyphiques. La délétion partielle du bras court du chromosome 5 réalise un élément identique au chromosome 5 anormal de sa mère.

III, 9, fille, née en avril 1964, à terme, pesant 3 000 g. L'habitus extérieur est celui d'un nouveau-né normal; le cri est fort, sans particularités.

Dermatoglyphes. — Main droite : *a* 4, *b* 7, *c* 7, *d* 9. Pelotes en 7 et en 9. Triradius axial *t*. Triradius accessoire en 9. Boucle cubitale à chaque doigt : I, 8 crêtes; II, 6 crêtes; III, 5 crêtes; IV, 8 crêtes; V, 12 crêtes. Main gauche : *a* 4, *b* 5, *c* 9, *d* 8. Deux pelotes et un triradius accessoire en 9; une pelote en 7. Boucle cubitale à chaque doigt : I, 8 crêtes; II, 7 crêtes; III, 5 crêtes; IV, 7 crêtes; V, 6 crêtes.

Caryotype (sang périphérique). — Aberration chromosomique identique à celle de sa sœur III, 3 : trisomie pour la partie distale du bras court du chromosome 5.

III, 10, garçon né en 1949; III, 11, fille née en 1963 et leur mère II, 4 n'ont pas été examinés; leur développement somatique et psychique serait normal.

La grand'mère maternelle I, 2 de ces deux fratries, née en 1900, semble, d'après les photographies, avoir eu un développement somatique normal. De 1927 à son décès, en 1941, elle a été internée dans un hôpital psychiâtrique pour démence précoce avec affaiblissement global des fonctions intellectuelles.

Discussion. — La ségrégation de cette translocation familiale apporte la preuve de la monosomie dans la maladie du « Cri du chat ». Les trois caryotypes anormaux observés dans cette famille correspondent chacun à un phénotype particulier :

— monosomique, délétion du bras court du 5 : maladie du « Cri du chat » (III, 8);

— diploïde, translocation balancée : phénotype normal (II, 3);

— trisomique, fragment transloqué sur le 13 : syndrome « réciproque » (III, 3 et III, 9).

Cependant, les caryotypes normaux des parents des cas nos 2 et 6 (3) précédemment étudiés permettent d'affirmer que la délétion du 5 peut apparaître *de novo*.

Les similitudes dermatoglyphiques chez les deux trisomiques suggèrent l'existence d'un syndrome réciproque qui pourrait être comparable à celui observé par K. H. Gustavson et coll. (1964) (4) dans un cas de translocation 4-5/21-22. L'individualisation de ce nouveau syndrome rend nécessaire l'accumulation d'autres observations. La délétion du 5 et sa trisomie réciproque seraient alors un équivalent humain des conditions haplo-IV et triplo-IV de la drosophile.

Un tel système est particulièrement favorable à l'étude des facteurs portés par le segment intéressé et sensibles à l'effet de dosage génique.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Énergie atomique, contrat n° 6 024/r et de la Fondation J. P. Kennedy Junior.

(2) J. Lejeune, J. Lafourcade, R. Berger, J. Vialatte, M. Boeswillwald, Ph. Seringe et R. Turpin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3098.

(3) J. Lejeune, J. Lafourcade, J. de Grouchy, R. Berger, M. Gautier, Ch. Salmon et R. Turpin, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, 40, 1964, p. 1069.

(4) K. H. Gustavson, S. C. Finley, W. H. Finley et B. Jalling, *Acta pædiatrica*, Uppsala, 53, 1964, p. 172.

(*Institut de Progénèse* et *Chaire de Génétique fondamentale, 15, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e*.)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude quantitative des protéines sériques du Rat au cours de l'évolution de la polyarthrite expérimentale déterminée par des substances chimiques mycobactériennes.* Note (*) de MM. **Jean Lacapère** et **Philippe Goullet** [1], présentée par M. Raymond Turpin.

Après la chute de l'albumine et la montée des α et β-globulines, on observe la normalisation successive des α_3, α_2 et α_1-globulines. La baisse de l'albumine et l'augmentation des β-globulines persistent plus longtemps.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré que la polyarthrite expérimentale du Rat, consécutive à l'injection d'émulsions de mycobactéries ou de certains de leurs constituants chimiques extraits des cires D, s'accompagnait d'importantes modifications électrophorétiques des protéines sériques.

Le présent travail a pour objet de décrire l'évolution, en valeurs pondérales, de ces modifications, à partir de rats injectés avec des substances chimiques extraites des cires D — obligeamment fournies par E. Lederer — ayant déterminé dans tous les cas l'apparition d'arthrite.

Technique. — Deux séries d'expériences ont été réalisées successivement avec des rats Long-Evans de même portée, et injectés à l'âge de neuf semaines.

Première série : Six animaux injectés avec la fraction « Canetti B 35 » et quatre autres avec de l'huile de paraffine comme substance-témoin. Tous ces animaux recevaient un antibiotique (hexacycline) du 1er au 35e jour après l'injection, afin de parer à toute modification due à une surinfection.

Deuxième série : Six animaux injectés avec la fraction « Atypique DP 35 » et trois autres non injectés.

Les techniques d'injection et d'électrophorèse sur papier sont les mêmes que celles précédemment indiquées [2]. Dans chaque série tous les animaux étaient saignés le même jour après un jeûne de 24 h. Pour chaque animal, les prélèvements ont été effectués avant l'injection et aux divers temps mentionnés sur les graphiques. L'électrophorèse et le dosage des protides totaux étaient pratiqués sur le sérum frais.

Résultats. — Les variations quantitatives des protéines sériques ont été établies par référence aux animaux témoins (l'âge de l'animal et les prises de sang rapprochées intervenant dans l'équilibre protéique). Il est à noter qu'au moment de la pleine évolution de la polyarthrite, l'intensité des modifications électrophorétiques peut rendre difficile l'évaluation précise des fractions responsables (*fig.* 1). Les résultats indiqués sur les graphiques représentent les moyennes des valeurs pondérales de chaque fraction (*fig.* 2, courbes en trait plein : rats arthritiques; courbes en pointillé : rats témoins).

Première série : Les arthrites sont apparues entre le 12[e] et le 20[e] jour, après l'injection. Leur symptomatologie était nette, mais d'intensité moyenne comparativement à d'autres expériences (3).

Au 20[e] jour, chute de l'albumine, augmentation importante des α_1, α_2, β-globulines et très légère des α_3 globulines.

Au 50[e] jour, les phénomènes inflammatoires locaux ont disparu; les modifications protéiques se sont estompées, notamment en ce qui concerne les α_1 et surtout les α_2 qui ont retrouvé leur valeur normale.

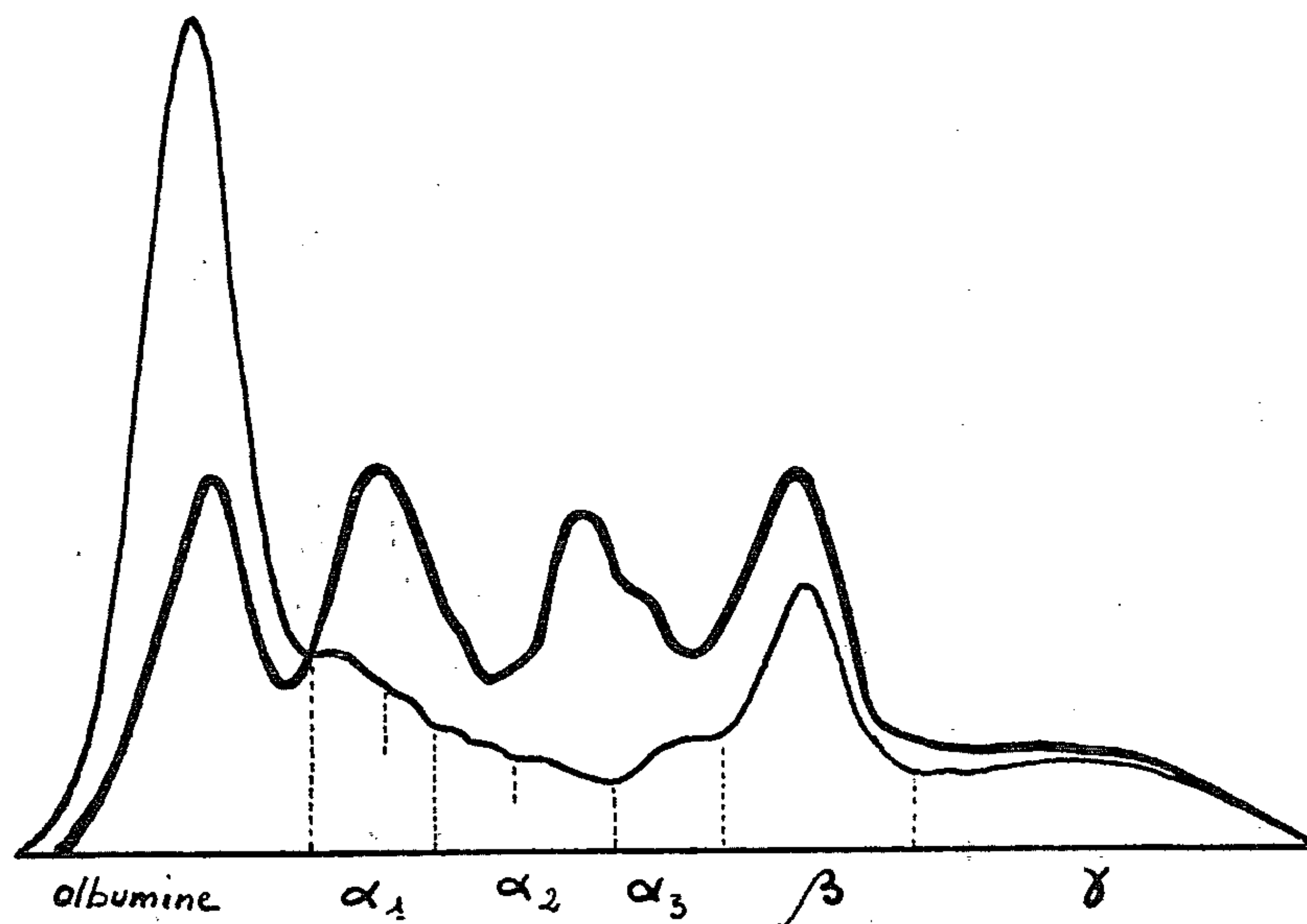


Fig. 1.

——— Protéinogramme avant injection de la fraction Canetti B 35.
——— Protéinogramme du même rat à la phase de pleine évolution de l'arthrite (20[e] jour après l'injection).

Au 120[e] jour, l'albumine est encore diminuée et les β-globulines élevées; l'augmentation des γ-globulines est bien individualisée.

Au 200[e] jour, le profil électrophorétique des animaux arthritiques se distingue toujours de celui des animaux-témoins.

Deuxième série : Les arthrites sont apparues plus précocement, entre le 8[e] et le 12[e] jour. La symptomatologie est beaucoup plus accusée que dans la première série, et les phénomènes inflammatoires persistent jusqu'au 170[e]-185[e] jour.

A l'électrophorèse du 8[e] jour, on enregistre avant l'arthrite : une chute de l'albumine, une nette augmentation des α_1 et des β-globulines, et une augmentation plus légère des α_3.

Par la suite, les modifications observées présentent le même aspect que celles de la première série. Elles s'en distinguent cependant par le caractère prolongé de la chute albuminique et de l'hyper-α_1-globulinémie, alors que les α_2 ont retrouvé leur valeur normale dès le 35[e] jour.

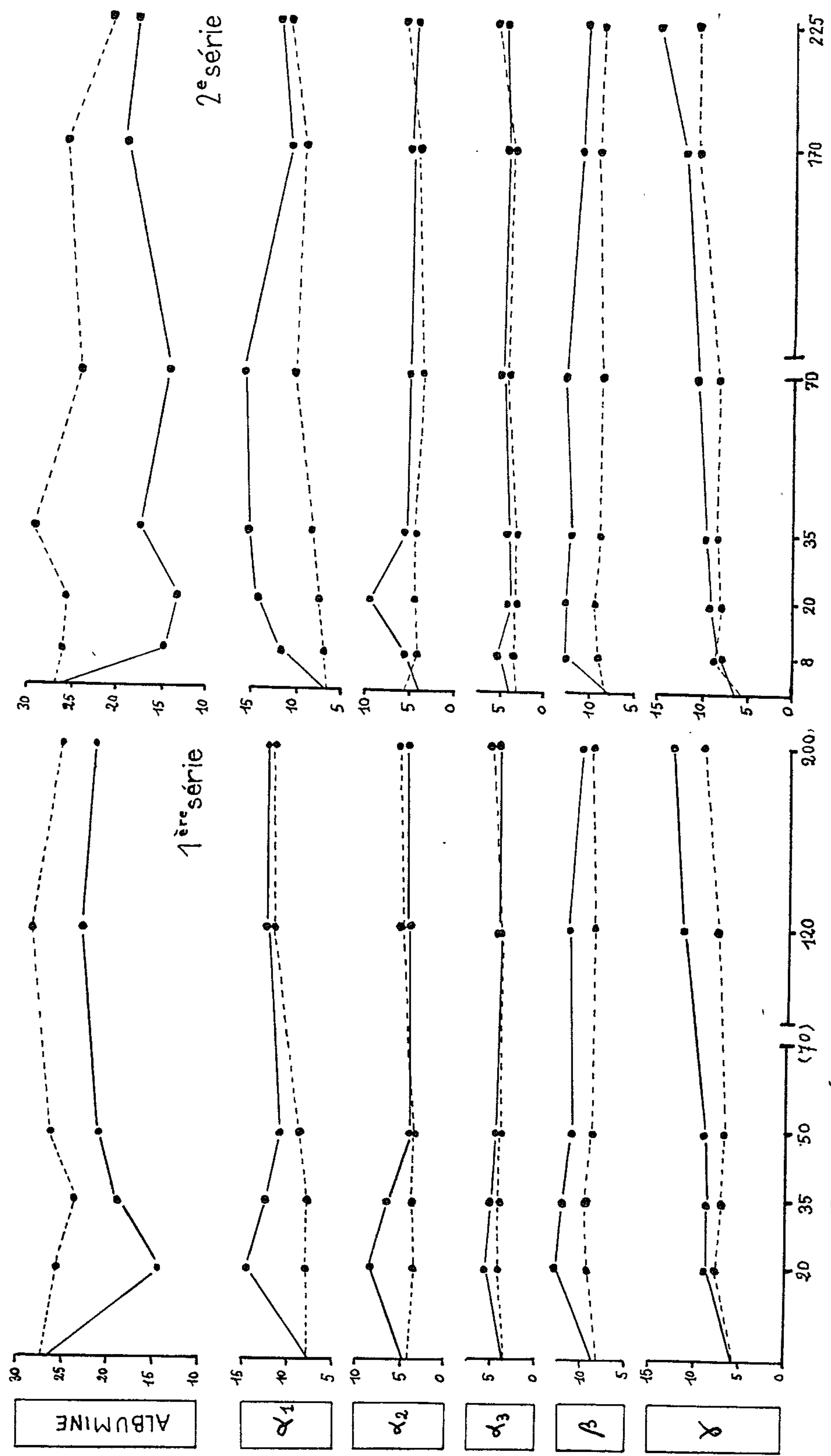


Fig. 2. — Évolution des protéines sériques depuis l'injection du produit mycobactérien.

En abscisse : nombre de jours écoulés depuis l'injection (après le 70e jour, l'échelle est réduite de moitié).

En ordonnée : moyenne des valeurs pondérales, exprimées en grammes par litre, des diverses fractions électrophorétiques.

—— Rats arthritiques; - - - - - - Rats témoins.

DISCUSSION ET CONCLUSION. — L'utilisation de certaines substances chimiques extraites des cires D de mycobactéries ayant permis de reproduire la polyarthrite expérimentale chez tous les rats injectés, il a été possible de suivre de façon régulière et parallèle l'évolution des modifications protéiques chez les animaux arthritiques, comparativement aux animaux témoins de la même portée :

— la chute de l'albumine et l'hyper-α_1-globulinémie sont particulièrement marquées; leur durée semble en relation avec celle de la polyarthrite;

— l'hyper-α_2-globulinémie disparaît avant l'hyper-α_1-globulinémie, même quand les phénomènes inflammatoires locaux persistent;

— l'hyper-α_3-globulinémie est discrète et fugace;

— la persistance de certaines modifications, notamment d'une hyper-β-globulinémie associée à une hypoalbuminémie, alors que la poussée arthritique a cliniquement disparu, est l'indice d'un processus réactionnel sous-jacent qui pourrait expliquer la survenue éventuelle de nouvelles poussées, comme cela s'est produit dans d'autres expériences (4);

— la moyenne des valeurs pondérales des γ-globulines des animaux arthritiques est toujours demeurée supérieure à celle des animaux témoins.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Avec la collaboration de C. Payet et J. Magot.

(2) J. LACAPÈRE et PH. GOULLET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 559.
(3) J. LACAPÈRE, *Presse Méd.*, 72, 1964, p. 1549.
(4) J. LACAPÈRE, Résultats non publiés.

(*Laboratoire d'Électrophorèse de l'Institut Prophylactique, 36, rue d'Assas, Paris, 6e.*)

CANCÉROLOGIE. — *Sur l'interaction* in vivo *du 3.4-benzopyrène et de l'acide désoxyribonucléique de la peau de souris.* Note (*) de Mmes **Anne Jacquier** et **Pascaline Daudel** (1), présentée par M. Antoine Lacassagne.

Heidelberger et Davenport (2) ont mis en évidence la fixation du 1.2-5.6-dibenzanthracène et celle du 1.2-3.4-dibenzanthracène sur le DNA de la peau de souris traitées une seule fois par ces hydrocarbures sous forme radiocarbonée. La quantité fixée était 10 fois plus grande que celle qu'on observe sur les protéines de ce même tissu. L'extraction du DNA a été pratiquée à l'aide de solution saline, et sa purification effectuée en employant du sulfate de protamine. Brookes et Lawley (3) ont par ailleurs réalisé des expériences analogues en utilisant du 1.2-5.6-dibenzanthracène, du 1.2-3.4-dibenzanthracène et du 3.4-benzopyrène radioactifs. L'extraction du DNA a été effectuée à l'aide d'une méthode dérivée de la méthode de Kirby (4), basée comme on le sait sur l'emploi du phénol comme agent déprotéinisant. Brookes et Lawley ont montré que, dans tous les cas étudiés, la quantité d'hydrocarbure fixée sur le DNA est inférieure ou au plus égale à celle observée sur les protéines.

Nous avons de notre côté réalisé des expériences similaires avec du 3.4-benzopyrène tritié, mais grâce à un troisième procédé d'extraction du DNA que nous résumerons maintenant.

Des souris swiss femelles d'environ deux mois sont traitées chacune sur la peau épilée de la région interscapulaire par 260 μg de 3.4-benzopyrène dissous dans 0,2 ml de benzène. Les animaux sont sacrifiés environ 16 h plus tard par asphyxie à l'éther.

Les régions de peaux traitées sont prélevées et débarrassées en grande partie de leur derme selon le procédé décrit par Heidelberger et Wiest (5), puis lavées plusieurs fois par un mélange de benzène et d'acétone, afin d'éliminer le plus possible d'hydrocarbure resté libre.

Selon la méthode employée par Heidelberger et Davenport, la peau réduite en petits fragments est extraite plusieurs fois par des solutions salines dans un appareil de Mickle ou à l'aide d'un appareil Potter en verre.

On obtient ainsi un broyat et diverses solutions qui sont réunies entre elles. C'est à partir de ces solutions qu'on a préparé une fraction protéinique par précipitation par l'acide trichloracétique, extraction des acides nucléiques restants, par une solution à 10 % de chlorure de sodium à chaud, et lavage par les solvants organiques habituels (alcool-alcool/éther-éther).

Dans le broyat, nous avons cherché à extraire le DNA en utilisant la méthode mise au point par Marmur pour l'extraction du DNA bactérien (6). Le mode opératoire consiste essentiellement : à traiter le broyat par du lauryl-sulfate de sodium en présence d'éthylène-diamine-tétracétate, à utiliser comme agent déprotéinisant le chloroforme, et à débarrasser

le DNA du RNA présent par un traitement par la RNase. La DNA que nous avons ainsi obtenu a été analysé, et l'on a trouvé qu'il renfermait environ 5 % de RNA (7) et 3 % de protéine (8).

La radioactivité portée respectivement par les protéines et le DNA a été évaluée grâce à la méthode de comptage par scintillation en milieu liquide, les protéines ayant été digérées par de l'hyamine avant l'introduction du milieu de scintillation et le DNA hydrolysé par l'acide perchlorique (9).

Le 3.4-benzopyrène servant d'étalon est lui-même mesuré en présence soit de protéines, soit de DNA provenant d'animaux témoins afin de tenir compte, au cours de l'ensemble des mesures, des phénomènes d'extinction de fluorescence.

Les mesures effectuées montrent que le taux de fixation du benzopyrène sur le DNA correspond au 1/5 de celui qu'on note sur les protéines. Ces résultats sont donc tout à fait analogues à ceux obtenus par Brookes et Lawley (11).

Il est intéressant de signaler que, dans un travail paru dernièrement (10) ayant trait à l'étude de l'interaction *in vitro* du 3.4-benzopyrène et du DNA, Heidelberger fait brièvement allusion, sans préciser le mode opératoire employé, à des expériences récemment effectuées sur l'interaction *in vivo* entre ces substances, et où il n'aurait pu cette fois détecter aucune fixation de l'hydrocarbure (12).

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme A. Touplain.

(2) C. Heidelberger et R. Davenport, *Acta Union Internationale contre le Cancer*, 17, 1961, p. 55.

(3) P. Brookes et P. Lawley, *British Empire Cancer Campaign*, Part II, 40, 1962, p. 46.

(4) K. Kirby, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 495.

(5) W. Wiest et C. Heidelberger, *Cancer Res.*, 13, 1953, p. 246.

(6) J. Marmur, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 208.

(7) Le RNA a été dosé selon la méthode décrite par W. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.

(8) Les protéines ont été dosées selon la méthode décrite par O. Lowry, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(9) Selon le procédé communiqué par le Professeur Paoletti.

(10) B. Giovanella, L. Mc Kiney et C. Heidelberger, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 20.

(11) Signalons d'ailleurs que l'exposé détaillé des résultats de ces auteurs vient de paraître (*Nature*, 202, 1964, p. 781).

(12) M. Huppert de l'Institut Gustave Roussy et Mme Rebeyrotte de l'Institut du Radium ont bien voulu nous donner des conseils pour la réalisation de ce travail.

(*Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Umberto d'Ancona**, Correspondant, exprime ses condoléances à l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Louis Fage.*

M. **Giulio Natta**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

L'Académie est informée de la 22e **Annual Pittsburgh Diffraction Conference** qui aura lieu à Pittsburgh (Pennsylvanie) les 4, 5 et 6 novembre 1964.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Besançon.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 26 juin 1961 et enregistré sous le n° 14.221, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'Économie rurale.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Pierre Pruvost** offre à l'Académie les *Comptes rendus du Ve Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère* dont les précédentes assises avaient eu lieu à Heerlen (Pays-Bas) et qui s'est tenu pour la première fois en France, et à Paris, sous sa présidence, du 9 au 12 septembre 1963 sous les auspices des Charbonnages de France et de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier, et grâce à leur aide matérielle.

Ce Congrès a rassemblé les spécialistes de 36 pays (280 membres présents) y compris, et à cette époque, fait nouveau, en Europe occidentale, une importante délégation de la Chine Populaire. Ses travaux, dont M. S. P. van Leckwijck a établi le rapport d'ensemble (p. xxvii des

Procès Verbaux), ont porté sur la stratigraphie, la paléontologie, la sédimentologie, la paléogéographie, la paléoclimatologie, la pétrographie et la palynologie du Carbonifère. Ils sont collationnés en trois volumes de Comptes rendus, qui sortent des presses à temps pour que les résolutions générales de ce Congrès de spécialistes puissent être livrées à l'examen des Commissions compétentes du prochain Congrès Géologique International qui se tiendra à New-Dehli à la fin de cette année.

En particulier, du point de vue stratigraphique, ont été définies les limites inférieure et supérieure du système carbonifère, limites basées sur les faunes de foraminifères dans les formations marines. Pour la limite supérieure du Carbonifère, l'accord intervenu entre les géologues d'U.R.S.S. et ceux de la Chine permettra de la placer au sommet de la zone de fusulines dite : à *Pseudoschwagerina*. Ceci revient, par ricochet, à incorporer au Carbonifère, comme certains d'entre nous l'avaient déjà fait, les formations continentales dites autuniennes, jusqu'à présent rattachées au Permien. En effet, dans le bassin du Donetz, la flore autunienne est contemporaine d'invasions marines à *Pseudoschwagerina*.

M. **Théodore Monod** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Mélanges ichthyologiques* dont il a écrit l'*Avant-propos*, et qui est dédié à la mémoire d'*Achille Valenciennes* (1794-1865), coauteur de l'*Histoire naturelle des Poissons* (1828-1849).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne : *Problems of siberian oil.*

2° *Reflektornaja teorija ochtchouchtchenii* (*Théorie fondée sur les réflexes de la sensation*), par Vadim Mikhaïlovitch Kovalgin.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Henri Moureu** signale la présence de M. **John T. Middleton**, Président du Comité d'Enseignement Fédéral de la pollution à l'Université de Californie et de Mme **Diana Middleton**, Conseiller juridique de la Santé publique pour le Gouvernement de Californie.

M. le **Président** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Pierre Tardi** rend compte de la réunion tenue à Florence du 8 au 20 mai 1964 par le Committee on Space Research (C.O.S.P.A.R.), réunion à laquelle il avait été désigné pour représenter l'Académie.

Il rappelle que le COSPAR (Committee on Space Research) est un « Comité Scientifique » créé par le Conseil international des Unions scientifiques pour traiter des résultats obtenus grâce à l'emploi de moyens dits spatiaux : satellites artificiels, fusées et même en certains cas ballons. Cette définition même des buts du COSPAR exclut l'emploi des observations faites à partir du sol sur les astres proches ou lointains (étoiles, planètes, Lune) qui reste dans les attributions de l'Astronomie. Elle exclut également la description et l'étude des moyens *technologiques* mis en œuvre pour obtenir ces résultats : description des engins et de l'instrumentation extrêmement complexe qu'ils comportent, lancement, guidage, pratique des télémesures, etc. Ces questions, fort importantes, constituent le domaine de la *Fédération internationale d'Astronautique*, qui se réunira au mois de septembre prochain à Varsovie et qui, comme le COSPAR, est présidée actuellement par un Français (notre Confrère Maurice Roy pour le COSPAR, le Professeur Brun pour l'Astronautique).

Ce départage entre des domaines différents mais très voisins n'est pas toujours facile à respecter. Un temps de « rodage » à été nécessaire depuis la fondation. Il est apparu qu'en 1964, à Florence, le résultat obtenu a été des plus satisfaisants.

La réunion comportait la 7e Assemblée générale de ce Comité scientifique créé en 1958 par le Conseil international des Unions scientifiques et en même temps le 5e Colloque international de Recherche spatiale à caractère scientifique. Les deux réunions ont été étroitement imbriquées l'une dans l'autre.

Si l'on ajoute qu'on avait voulu profiter de la présence à Florenee de très nombreux hommes de science (le nombre des participants a été de l'ordre de 500) pour organiser des réunions d'information concernant des domaines voisins (les Années internationales dites « du Soleil calme », l'Association internationale de Magnétisme terrestre et d'Aéronomie, les organes liquidateurs de l'Année géophysique internationale, etc.), on admettra sans peine qu'il y a eu pendant deux semaines à Florence à la fois un bouillonnement extraordinaire d'idées — et un enchevêtrement de réunions plénières ou privées dans lesquelles seul un initié pouvait se reconnaître, et encore grâce à l'organisation excellente du Secrétariat et grâce aussi aux moyens mis à notre disposition par la ville de Florence. Le maire M. La Pirra nous a reçus avec un enthousiasme débordant et infiniment sympathique, nous nommant tous en bloc citoyens d'honneur de la ville de Florence — et cela, a-t-il précisé, sans avoir à payer de taxe, ce qui est exceptionnel.

Le COSPAR en lui-même, outre un Comité exécutif et un Bureau, ce qui est commun à toutes les organisations scientifiques, comporte à la fois des représentants des dix Unions scientifiques internationales intéressées et des représentants nationaux au nombre de 26. L'ensemble constitue l'Assemblée générale, dont la première tâche est d'écouter les

rapports d'ensemble (ou mieux leurs résumés) présentés aussi bien par chaque Union que par chaque Nation.

Le travail d'organisation de ce Comité Inter-Unions est réparti entre six *Groupes de travail* dont certains sont eux-mêmes subdivisés en plusieurs Sous-Groupes.

Je les énumère rapidement ici :

1. Observations, Télémesure et Dynamique des satellites;
2. Relations avec l'Organisation internationale des Années du Soleil calme;
3. Données et publications;
4. Constitution d'une atmosphère internationale pouvant être prise comme référence;
5. Biologie spatiale;
6. Physique et Chimie concernant l'Espace rapproché.

Ajoutons que le « Comité des Programmes » pour la réunion de Florence, dont on ne saurait trop louer l'efficacité, était présidé par un Français, M. Paul Muller, astronome titulaire à l'Observatoire de Paris-Meudon.

Ces six Groupes de travail continuent leur existence et leur travail entre deux Assemblées générales. Je n'insisterai pas sur les résultats, souvent très importants, auxquels ils ont abouti.

Je voudrais en arriver au Colloque international organisé en même temps que l'Assemblée générale et qui concernait :

a. l'interaction des particules de haute énergie et de la haute atmosphère;

b. la Biologie cosmique.

Et j'insisterai surtout sur la deuxième partie de ce Colloque général parce qu'on y a entendu des choses nouvelles et qui sont trop nouvelles pour avoir encore atteint le grand public.

Il est maintenant avéré que ce n'est pas sans dommage qu'on peut insérer des organismes vivants dans des véhicules dotés de vitesses considérables, telles que les effets de la pesanteur soient réduits à zéro. Le maximum de temps pendant lequel ces organismes peuvent supporter un état d'a-pesanteur est minime : un tout petit nombre de jours, ce qui exclut, probablement de façon définitive, les voyages « interplanétaires » dont on a tant parlé. Nous savions déjà que nos « Cosmonautes » dont nous admirions tous le courage, ne dépassaient guère 300 km d'altitude, soit 1/20 du rayon terrestre : 10 cm pour une sphère de 4 m de diamètre. Nous appellerons cela, si vous le permettez : du rase-mottes ou des sauts de puces. Mais ils ne furent pas exécutés sans dommages par les héros, le mot n'est pas trop fort, qui acceptèrent de s'y soumettre.

Des troubles généraux dus, de façon très vraisemblable, à une origine vestibulaire et se traduisant par des chutes (pas de bien haut, mais cela

suffit) ont été constatés chez plusieurs d'entre eux, même un certain nombre de mois après leur retour au sol. Les célèbres Gagarine et Shepard n'y ont pas échappé. Quant au Major Glenn, il a démissionné pour faire de la politique.

Mais il y a beaucoup plus grave : les conséquences strictement *biologiques* constatées sur les microorganismes vivants. Le rapport présenté par le Professeur Sissakian de l'Académie des Sciences de Moscou et le Professeur Gazenko font état de modifications profondes dans la physiologie des structures cellulaires, dans les processus de génération et l'embryogenèse. Il y a un réarrangement des chromosomes et une perturbation des processus de division cellulaire et du processus de croissance.

Tout cela est très grave. Peut-être pas irrémédiable, mais très grave. Arrivera-t-on à créer une gravitation artificielle à bord des satellites ? Et dans quelle mesure cela suffira-t-il ? D'ores et déjà des études *considérables* sont entreprises aussi bien aux États-Unis qu'en U. R. S. S. De toutes façons, des vols cosmiques humains prolongés ne sont pas près de se produire. Et cela sera certainement une grande désillusion pour certains journaux à sensations et pour le grand public en général.

Je voudrais maintenant vous donner une indication plus récente encore, puisqu'elle ne date que de 3 jours.

Ces deux dernières semaines s'est réunie à Genève, organisée par l'O.N.U., une Conférence chargée de préciser les « Applications pacifiques des études concernant l'Espace extra-atmosphérique ». J'y représentais le Ministère des Affaires Étrangères, tout au moins dans la deuxième semaine de la Conférence. Alors que, jusqu'au dernier jour, les deux « Grands » se sont affrontés (pacifiquement) sur un grand nombre de points de détail, les questions de Biologie cosmique avaient été réservées jusqu'au dernier jour. Or, à la dernière séance, le vendredi 6 juin, les Chefs des délégations des États-Unis et de l'U. R. S. S. ont fait une déclaration commune solennelle, indiquant que leurs Gouvernements avaient pris la décision d'unir intimement leurs efforts pour les études de biologie cosmique. Un institut commun sera créé et une Revue publiée. Toutes les Nations seront cordialement invitées à ces travaux. Ceci souligne l'importance que ces deux grandes nations apportent à l'étude de ce problème qui conditionne « la Conquête de l'Espace par l'Homme » — et pas seulement par des instruments construits par eux. J'ai tenu à souligner devant vous l'importance de ces problèmes.

Un dernier mot en ce qui concerne le COSPAR. De grandes contestations s'étaient élevées les années précédentes concernant la « contamination » de l'espace extra-atmosphérique : contamination microbienne — ou plus simplement contamination par des objets susceptibles d'en modifier les propriétés optiques et radioélectriques (notre Confrère André Danjon avait longuement entretenu l'Académie il y a 2 ans du célèbre projet Westford). Le COSPAR avait été chargé par les Nations Unies de for-

muler un avis sur les problèmes soulevés et de jouer en somme le rôle d'expert. Ce rôle, il l'a remarquablement bien rempli et son rapport accepté par tous, a mis fin à une discussion qui menaçait de s'envenimer. Toute réalisation dans le cadre des accords internationaux doit être saluée ici avec satisfaction.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jean Lecomte** est désigné pour représenter l'Académie aux 51e et 52e Sessions de l'**Indian Science Congress** qui se tiendront à Calcutta du 31 décembre 1964 au 6 janvier 1965.

FIXATION DE SÉANCE.

M. le **Président** annonce que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le lundi 14 décembre 1964.

A 16 h 15 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 10 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ESPACES TOPOLOGIQUES. — *Espace des sous-modules d'un module de Banach.*

Note (*) de M. **Adrien Douady**, présentée par M. Jean Leray.

Étude de la structure locale de l'ensemble des sous-modules d'un module de Banach E, considéré comme sous-espace de la variété grassmannienne de E.

1. La variété grassmannienne d'un espace de Banach. — Soit E un espace de Banach; on appellera *sous-espace fort* de E tout sous-espace vectoriel fermé admettant un supplémentaire topologique. Un homomorphisme de E dans un espace de Banach E′ sera dit fort si son noyau et son image sont des sous-espaces forts de E et E′ respectivement. L'ensemble $\mathcal{G}(E)$ des sous-espaces forts de E est muni naturellement d'une structure de variété de Banach analytique, et l'espace tangent à $\mathcal{G}(E)$ en un point F s'identifie à l'espace de Banach L(F, E/F) des applications linéaires continues de F dans E/F.

Notons $\mathcal{S}(E, E', E'')$ l'ensemble des couples (f, g) tels que $E \xrightarrow{f} E' \xrightarrow{g} E''$ soit une suite exacte forte.

Proposition 1. — *a.* $\mathcal{S}(O, E, E')$ *est ouvert dans* L(E, E′) *et l'application* $\mathrm{Im} : \mathcal{S}(O, E, E') \to \mathcal{G}(E')$ *est une submersion analytique* (c'est-à-dire que l'application linéaire tangente est un homomorphisme fort surjectif);

b. $\mathcal{S}(E, E', O)$ *est ouvert dans* L(E, E′) *et l'application* Ker : $\mathcal{S}(E, E', O) \to \mathcal{G}(E)$ *est une submersion analytique;*

c. $\mathcal{S}(E, E', E'')$ *est ouvert dans l'ensemble* $\mathcal{O}(E, E', E'')$ *des couples* (f, g) *tels que* $g \circ f = 0$; $\mathcal{S}(E, E', E'')$ *est une sous-variété de* $L(E, E') \times L(E', E'')$ *et l'application naturelle* $\mathcal{S}(E, E', E'') \to \mathcal{G}(E) \times \mathcal{G}(E') \times \mathcal{G}(E'')$ *est une submersion analytique.*

2. Suites exactes fortes de modules de Banach. — Soit A une algèbre de Banach à unité, non nécessairement commutative. On appellera sous-module fort d'un A-module de Banach E tout sous-module F de E qui est un sous-espace vectoriel fort. On note $\mathcal{G}_A(E)$ l'ensemble des sous-modules forts de E, considéré comme sous-espace de $\mathcal{G}(E)$. C'est cet espace que nous voulons étudier localement.

Soient E, E′, E″ trois A-modules de Banach, et posons

$$\mathcal{S}_A(E, E', E'') = \mathcal{S}(E, E', E'') \cap (\mathrm{Hom}_A(E, E') \times \mathrm{Hom}_A(E', E'')).$$

Soit $(f_0, g_0) \in \mathcal{S}_A(E, E', E'')$, et considérons les applications Φ et ζ :

$$\mathrm{Hom}_A(E, E') \oplus \mathrm{Hom}_A(E', E'') \overset{\Phi}{\rightarrow} \mathrm{Hom}_A(E, E'') \overset{\zeta}{\rightarrow} L(\mathrm{Ker} f_0, \mathrm{Coker}\, g_0)$$

définies par $\Phi(u, v) = g_0 u + v f_0$ et $\zeta(w) = pwi$, où $i : \mathrm{Ker}\, f_0 \rightarrow E$ et $p : E'' \rightarrow (\mathrm{Coker}\, g_0)$ sont l'injection et la projection canoniques.

Proposition 2. — *Supposons que* Φ *et* ζ *soient des homomorphismes forts, et posons* $X = \mathrm{Ker}\,\zeta/\mathrm{Im}\,\Phi$. *Il existe alors une sous-variété localement fermée* S *de* $\mathrm{Hom}_A(E, E') \times \mathrm{Hom}_A(E', E'')$ *contenant* (f_0, g_0), *et tangente en ce point à* $\mathrm{Ker}\,\Phi$, *et une application analytique* $\omega : S \rightarrow X$, *telles que les ensembles* $\omega^{-1}(0)$ *et* $S_A(E, E', E'')$ *coïncident au voisinage de* (f_0, g_0). *De plus* ω *est tangente à* 0, *et admet comme développement limité au second ordre* $\omega(u, v) = \chi(v \circ u) + \ldots$, *où* $\chi : \mathrm{Ker}\,\zeta \rightarrow X$ *est l'application canonique.*

On utilise la forme suivante du théorème des fonctions implicites :

Théorème 1. *Soient* V, W, *et* M *trois variétés de Banach,* $a \in V$, $b \in W$ *et* $c \in M$. *Soient* $f : V \rightarrow W$ *et* $g : W \rightarrow M$ *deux applications analytiques telles que* $f(a) = b$, $g(b) = c$, *et que* $f'(a) : T_a(V) \rightarrow T_b(W)$ *et* $g'(b) : T_b(W) \rightarrow T_c(M)$ *soient des homomorphismes forts. Supposons qu'il existe une application analytique* $h : V \times W \rightarrow M$ *telle que* $h(a, y) = h(x, b) = c$ *et* $g(f(x)) = h(x, f(x))$ *pour* $x \in V$ *et* $y \in W$ [*ceci entraîne* $g'(b) \circ f'(a) = 0$]. *Posons* $X = [\mathrm{Ker}\, g'(b)/\mathrm{Im}\, f'(a)]$. *Il existe alors une sous-variété* S *de* V, *contenant* a *et telle que* $T_a(S) = \mathrm{Ker}\, f'(a)$ *et une application analytique* ω *de* S *dans* X *telle que* $f^{-1}(b)$ *et* $\omega^{-1}(0)$ *coïncident au voisinage de* a.

Pour démontrer la proposition 2, remarquons que $\mathcal{S}_A$ est ouvert dans

$$\mathcal{O}_A = \{(f, g) ; g \circ f = 0\} = \{(f_0 + u, g_0 + v) ; g_0 u + v f_0 + vu = 0\} \approx \varphi^{-1}(0),$$

où $\varphi(u, v) = g_0 u + v f_0 + vu$, d'où $\varphi'(0) = \Phi$. On construit une application

$$\eta : (\mathrm{Hom}_A(E, E') \oplus \mathrm{Hom}_A(E', E'')) \times \mathrm{Hom}_A(E, E'') \rightarrow L(\mathrm{Ker} f_0, \mathrm{Coker}\, g_0)$$

satisfaisant aux conditions du théorème 1. Posons $T = \mathrm{Ker}\, f_0$, $T' = \mathrm{Im}\, f_0 = \mathrm{Ker}\, g_0$, $T'' = \mathrm{Im}\, g_0$, et soient S, S', S'' des supplémentaires de T, T', T'' respectivement. Les applications $u : T \oplus S \rightarrow T' \oplus S'$ et $v : T' \oplus S' \rightarrow T'' \oplus S''$, $w : T \oplus S \rightarrow T'' \oplus S''$ peuvent être représentées par des matrices :

$$u = \begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix}, \qquad v = \begin{pmatrix} a' & c' \\ b' & d' \end{pmatrix}, \qquad w = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \beta & \delta \end{pmatrix}.$$

L'application η définie par

$$\eta(u, v, w) = \delta(1 + c)^{-1} a + d'(1 + c')^{-1} \alpha - d'(1 + c')^{-1} \gamma (1 + c)^{-1} a$$

répond à la question.

3. Sous-modules. — Un A-module F sera dit r-présentable s'il existe une suite exacte forte $L_r \to L_{r-1} \to \ldots \to L_0 \to F \to 0$, où les L_i sont des A-modules libres de type fini. Soient F et G deux A-modules de Banach, nous dirons que $\mathrm{Ext}^i_A(F;G)$ est *fort* si F est i-présentable et si les applications

$$\mathrm{Hom}_A(L_{i-1};G) \to \mathrm{Hom}_A(L_i;G) \to L(T_i;G), \qquad \text{où} \quad T_i = \mathrm{Ker}(L_i \to L_{i-1}),$$

sont des homomorphismes forts pour une résolution de F (il en est alors de même pour toutes). La condition « $\mathrm{Hom}_A(L_i;G) \to L(T_i;G)$ fort » est vérifiée si F est $(i+1)$-présentable et si $\mathrm{Hom}_A(L_i;G) \to \mathrm{Hom}_A(L_{i+1};G)$ est fort.

Théorème 2. — *Soit* E *un* A-*module de Banach,* $F \in \mathcal{G}_A(E)$ *un sous-module fort,* 1-*présentable, tel que* $\mathrm{Ext}^1_A(F;E/F)$ *soit fort. Il existe alors une sous-variété* S *de* $\mathcal{G}(E)$, *contenant* F *et telle que* $T_F(S) = \mathrm{Hom}_A(F;E/F)$, *et une application analytique* ω *de* S *dans* $\mathrm{Ext}^1_A(F;E/F)$ *telles que les ensembles* $\omega^{-1}(0)$ *et* $\mathcal{G}_A(E)$ *coïncident au voisinage de* F. *De plus,* ω *est tangente à* 0, *et son développement limité au second ordre est donné par* $f \to f^* f_* (\alpha)$, *où* α *est l'élément de* $\mathrm{Ext}^1_A(E/F;F)$ *correspondant à la suite exacte* $0 \to F \to E \to E/F \to 0$.

Pour démontrer ce théorème, on utilise la proposition 2 et le fait que, si L_0 et L_1 sont des A-modules libres de type fini, l'application analytique $J : \mathcal{S}_A(L_1, L_0, E) \to \mathcal{G}_A(E)$ définie par $J(f, g) = \mathrm{Im}\, g$ est une fibration locale; $\mathcal{G}_A(E)$ peut être localement plongé dans $\mathcal{S}_A(L_1, L_0, E)$ comme section de cette fibration.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(15, *rue André-Chénier, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Indépendance limite uniforme de la moyenne et des valeurs extrêmes d'un échantillon.* Note (*) de M. **Alex Rosengard**, présentée par M. Paul Lévy.

Établissement d'un résultat sur l'indépendance limite des moyennes et des valeurs extrêmes non lié à l'existence de lois limites pour ces statistiques.

On utilise dans la suite les abréviations suivantes : v. a. pour variables aléatoires, f. r. pour fonction de répartition.

Définition de l'indépendance limite uniforme. — Cette définition a été donnée par M. Geffroy [([1]), p. 128] sous le nom « d'indépendance asymptotique globale forte ».

On dira que deux suites de v. a. X_n *et* Y_n *sont asymptotiquement uniformément indépendantes si :*

$$F_n(x, y) - A_n(x)\, B_n(y) \to 0$$

uniformément avec $1/n$ (on écrira : $\underset{u}{\to}$).

On a pris ici

$$F_n(x, y) = \text{Prob}\begin{bmatrix} X_n < x \\ Y_n < y \end{bmatrix}, \qquad A_n(x) = \text{Prob}[X_n < x],$$
$$B_n(y) = \text{Prob}[Y_n < y],$$

pour désigner les f. r. jointes et marginales du couple (X_n, Y_n). La généralisation est immédiate à un nombre fini de v. a.

On voit immédiatement que si $A_n(x)$ et $B_n(y)$ ont des lois limites continues, cette indépendance est équivalente à l'indépendance asymptotique classique.

Un premier résultat peut s'énoncer avec cette nouvelle définition. Ce résultat est d'ailleurs la conséquence d'un théorème de M. Geffroy ([1]).

Théorème. — *Les valeurs extrêmes* Y_n *et* Z_n *d'un échantillon sont uniformément asymptotiquement indépendantes.*

On voit en effet assez facilement que

$$\max_{z \leq y} \{ [F(y)]^n [1 - F(z)]^n - [F(y) - F(z)]^n \} \sim \frac{1}{n\, e^2}.$$

Nous établissons le résultat suivant :

Théorème. — *Pour toute loi de variance finie, la moyenne et les valeurs extrêmes de l'échantillon associé sont asymptotiquement uniformément indépendantes.*

Dans le cas où les valeurs extrêmes ont une loi limite, on retrouve un résultat figurant dans ([3]) et dans ([4]).

Posons

$$G_n(s, y, z) = \text{Prob}\begin{bmatrix} S_n < S \\ Y_n < y \\ Z_n \geqq z \end{bmatrix},$$

où

$$S_n = X_1 + X_2 + \ldots + X_n, \qquad Y_n = \sup(X_1, \ldots, X_n), \qquad Z_n = \inf(X_1, \ldots, X_n),$$

désignent respectivement la somme, la plus grande valeur et la plus petite de l'échantillon de v. a. indépendantes associé à la loi de f. r. $F(x)$.

Posons

$$H_n(s \mid y, z) = \frac{G_n(s, y, z)}{[F(y) - F(z)]^n}.$$

On voit facilement qu'il est équivalent d'avoir

$$[F(y)]^n [1 - F(z)]^n [H_n(s \mid y, z) - G_n(s)] \underset{n}{\rightarrow} 0.$$

On fait d'abord simplement l'hypothèse que la loi d'attraction des sommes est de Laplace-Gauss; un théorème cité par Gnedenko et Kolmogorov ([3]) montre que pour cela il faut et il suffit qu'il existe une suite de nombres positifs $C_n \rightarrow \infty$ et tels que

$$n(1 - F(C_n) + F(-C_n)) \rightarrow 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{C_n}{B_n} \rightarrow 0,$$

avec

$$B_n^2 = n\left\{\int_{-C_n}^{+C_n} x^2\, dF(x) - \left(\int_{-C_n}^{+C_n} x\, dF(x)\right)^2\right\}.$$

Si l'on choisit $F(x)$ de telle façon que $\int_{-\infty}^{+\infty} x\, dF(x) = 0$, ce qui est possible car ce théorème entraîne en particulier l'existence du moment du 1er ordre, on montre que la propriété à démontrer est équivalente à

$$\frac{n}{B_n}\int_{-C_n}^{+C_n} x\, dF(x) \rightarrow 0 \qquad \text{quand} \quad n \rightarrow \infty.$$

Nous ne sommes pas arrivés à savoir si cette dernière condition est ou n'est pas une conséquence des hypothèses faites.

En revanche, on voit aisément qu'elle est satisfaite si

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, dF(x) < \infty,$$

d'où le résultat.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) J. GEFFROY, *Rev. Inst. Stat. Univ. de Paris* (*I. S. U. P.*), fasc. 3-4, 1958; fasc. 1, 1959.

(2) GNEDENKO et KOLMOGOROV, *Limit distributions for sums of independant random variables*, Addison-Wesley Publishing Company, 1954.

(3) A. ROSENGARD, *Revue de l'I. S. U. P.*, fasc. 1, 1962.

(4) TIAGO DE OLIVEIRA, *The asymptotic independance of the mean and the extreme values*, Instituto de Alta Cultura, Lisbonne, 1962.

(3, *rue Marié-Davy*, *Paris*, 14e.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un modèle stochastique utilisé dans la théorie mathématique des épidémies.* Note (*) de M. **Raphaël Benayoun**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous n'envisageons ici que le cas d'une épidémie stochastique simple ([1]).

Si $p_r(t)$ est la probabilité d'avoir encore r individus non atteints au temps t, on sait qu'on a

$$(1)\qquad \frac{dp_r(\tau)}{d\tau} = (r+1)(n-r)\,p_{r+1}(\tau) - r(n-r+1)\,p_r(\tau),$$

$$(2)\qquad \frac{dp_n(\tau)}{d\tau} = -n\,p_n(\tau),$$

$$(3)\qquad p_n(0) = 1,$$

où $\tau = \beta t$, β étant le coefficient d'infection.

Si $q_r(\lambda)$ est la transformée de Laplace de $p_r(\tau)$, on aboutit à la relation de récurrence

$$(4)\qquad q_r(\lambda) = \frac{(r+1)(n-r)}{\lambda + r(n-r+1)}\,q_{r+1}(\lambda),$$

$$(5)\qquad q_n(\lambda) = \frac{1}{\lambda+n},$$

d'où l'on tire

$$(6)\qquad q_r(\lambda) = \frac{n!\,(n-r)!}{r!}\prod_{j=1}^{n-r+1}\{\lambda + j(n-j+1)\}^{-1}.$$

Pour passer de l'image à l'original on décompose $q_r(\lambda)$ en éléments simples. Du fait de l'apparition de pôles multiples les coefficients de ces éléments sont difficiles à expliciter. Bailey donne les résultats dans le cas où n, effectif supposé fixe du groupe, est pair.

En 1963 ([2]) Bailey suggère simplement un moyen de tourner cette difficulté.

Nous nous sommes attaché à mettre à l'épreuve l'idée de Bailey.

Dans (1) et (4) on remplace n par $N = n + \varepsilon$, (2), (5) et (6) deviennent

$$(7)\qquad \frac{dp_n(\tau)}{d\tau} = -n(N-n+1)\,p_n(\tau),$$

$$(8)\qquad q_n(\lambda) = \frac{1}{\lambda + n(N-n+1)},$$

$$(9)\qquad q_r(\lambda) = \frac{n!\,(n-r)!}{r!}\prod_{j=r}^{n}\{\lambda + j(N-j+1)\}^{-1}.$$

En décomposant en éléments simples

$$(10)\qquad q_r(\lambda) = \sum_{k=r}^{n} \frac{c_{rk}}{\lambda + k(N-k+1)} \qquad (0 \leqq r \leqq k \leqq n),$$

avec

$$c_{rk} = \lim_{\lambda \to -k(n-k+1)} \{\lambda + k(N-k+1)\} q_r,$$

$$(11)\quad c_{rk} = (-1)^{k-r} \frac{n!\,(n-r)!}{r!} \frac{(N-2k+1)}{(k-r)!\,(n-k)!\,(N-k-r+1)\ldots(N-n-k+1)}.$$

Dans le produit $(N-k-r+1)\ldots(N-n-k+1)$, quand $r \leqq n/2$ si n est pair, ou $r \leqq (n+1)/2$ si n est impair, un des facteurs est égal à ε; ainsi quand ε tend vers zéro, c_{rk} tend vers l'infini, mais en couplant les termes contenant c_{rk} et $c_{r,n-k+1}$ on aboutit à :
si $r \leqq n/2$ (n pair),

$$(12)\qquad p_r(\tau) = \sum_{k=r}^{\frac{n}{2}} c'_{rk}\, S(n, r, k, \tau)\, e^{-k(n-k+1)\tau} + \sum_{k=n-r+2}^{n} c''_{rk}\, e^{-k(n-k+1)\tau},$$

$$(13)\qquad p_0(\tau) = 1 + \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} c'_{0k}\, S(n, 0, k, \tau)\, e^{-k(n-k+1)\tau};$$

si $r > n/2$,

$$(14)\qquad p_r(\tau) = \sum_{k=r}^{n} c''_{rk}\, e^{-k(n-k+1)\tau},$$

avec

$$(15)\qquad c'_{rk} = (-1)^{r+1} \frac{n!\,(n-r)!}{r!\,(k-r)!\,(n-k)!\,(n-k-r+1)!\,(k-1)!},$$

$$(16)\quad S(n, r, k, \tau) = (n-2k+1)^2\tau + 2 - (n-2k+1)\left\{\sum_{u=k}^{n-k} u^{-1} + \sum_{u=k-r+1}^{n-k-r+1} u^{-1}\right\},$$

$$(17)\qquad c''_{rk} = (-1)^{n-k+1} \frac{n!\,(n-r)!\,(k-n+r-2)!\,(n-2k+1)}{r!\,(k-r)!\,(n-k)!\,(k-1)!}.$$

Pour n impair il suffit dans $p_r(\tau)$ formule (12) de faire varier dans la première somme k de r à $(n+1)/2$ à condition de multiplier le terme contenant $e^{-\left(\frac{n+1}{2}\right)^2}$ par $1/2$.

Cette méthode par rapport à la précédente évite le calcul laborieux de coefficients et permet d'envisager les deux cas n pair et n impair; elle apparaît plus commode dans ses applications, ainsi elle nous a permis de

retrouver rapidement la formule de la moyenne donnée par Haskey ([3]),

$$(18)\quad m_1(\tau) = \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{(n-k)!\,(k-1)!} \left\{ (n-2k+1)^2\tau + 2 - (n-2k+1) \sum_{u=k}^{n-k} u^{-1} \right\} e^{-k(n-k+1)\tau}.$$

Si n est impair, la formule (18) est modifiée comme indiqué ci-dessus.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) N. Bailey, *The mathematical theory of epidemics*, Griffin, Londres, 1957, p. 38.

([2]) N. Bailey, *Biometrika*, 50, nos 3 et 4, 1963, p. 235.

([3]) H. Haskey. *Biometrika*, 41, nos 1 et 2, 1954, p. 272-275.

(*Laboratoire de Statistique,*
Faculté des Sciences de Toulouse.)

VISCOPLASTICITÉ. — *Propriétés viscoplastiques des vases des eaux douces.* Note (*) de M. **Wlodzimierz Parzonka**, présentée par M. Henri Villat.

Les propriétés viscoplastiques des vases jouent un grand rôle dans l'étude dynamique de ces milieux; ils intéressent en particulier les questions de dévasement des bassins par chasse d'eau ou par dragage.

Les premiers travaux dans ce domaine sont dus à J. Bourcart et coll., V. Romanovsky et J. Florentin qui ont réalisé un appareil susceptible de mesurer la rigidité des suspensions ([1]). V. Romanovsky a poursuivi à l'aide de cet appareil des mesures de la rigidité des quatre types de vases, pour différentes valeurs de teneur en eau ([2]). Il a montré que la rigidité des vases croît avec la diminution de teneur en eau et avec l'augmentation de pourcentage de sable.

La rigidité déterminée par ([2]) a été définie comme résistance de cisaillement nécessaire pour provoquer la rotation du cylindre dans la substance étudiée. On ne peut mesurer ainsi que le seuil de cisaillement seulement.

Dans notre travail, nous postulons que la description complète du mouvement des vases et la détermination du modèle de l'écoulement exige des mesures de courbes de fluage $\tau = f(dv/dr)$. On a utilisé à cet effet les viscosimètres à cylindres coaxiaux (type Epprecht et Fann). Nous avons étudié deux types de vases des eaux douces polonaises, qui contiennent respectivement 17,8 et 9,59 % de matière organique.

Nous avons constaté, que les courbes de fluages, obtenues pour diverses concentrations s' des vases étudiées, sont bien représentées par le modèle de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta_p \, dv/dr$.

D'après ce modèle, nous avons calculé pour chaque concentration s' les valeurs de la tension limite (seuil) de cisaillement τ_0 et de la viscosité plastique η_p, données par les courbes de fluage [*voir* le rhéogramme pour une des vases étudiées (*fig.* 1)]. Les valeurs mesurées pour chaque concentration s' (s', rapport du poids sec au poids total de la mixture) sont données par le tableau I.

Les valeurs de τ_0 et η_p croissent donc rapidement avec la concentration s'.

Les lois $\tau_0 = f(s')$, $\eta_p = f(s')$ peuvent être écrites sous la forme suivante (lois de puissance) :

$$\tau_0 = \left(\frac{s'}{s'_{\text{lim}}}\right)^n, \tag{1}$$

$$\eta_p = \left(\frac{s'}{s'_{\text{lim}}}\right)^m, \tag{2}$$

où s'_{lim}, concentration limite du comportement viscoplastique admise par nous pour les valeurs de

$$\tau_0 = 1{,}0\ \text{dyn/cm}^{-2} \quad \text{et} \quad \eta_p = 0{,}01\ \text{P} \quad [cf.\ (^3)].$$

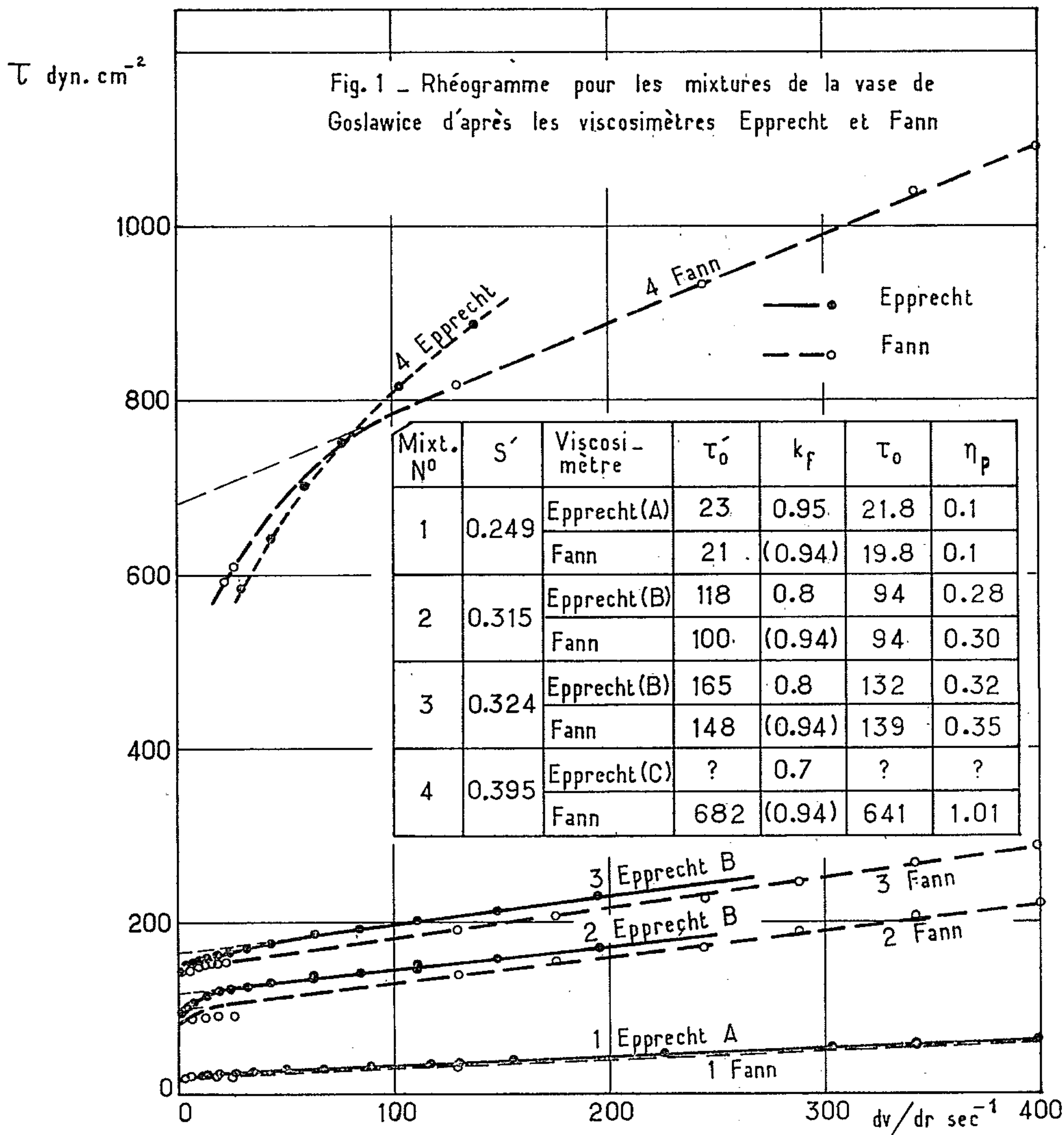


Fig. 1 — Rhéogramme pour les mixtures de la vase de Goslawice d'après les viscosimètres Epprecht et Fann

Mixt. N°	s'	Viscosimètre	τ_0'	k_f	τ_0	η_p
1	0.249	Epprecht (A)	23	0.95	21.8	0.1
		Fann	21	(0.94)	19.8	0.1
2	0.315	Epprecht (B)	118	0.8	94	0.28
		Fann	100	(0.94)	94	0.30
3	0.324	Epprecht (B)	165	0.8	132	0.32
		Fann	148	(0.94)	139	0.35
4	0.395	Epprecht (C)	?	0.7	?	?
		Fann	682	(0.94)	641	1.01

TABLEAU I.

Valeurs des constantes rhéologiques τ_0 et η_p des vases des eaux douces en fonction de la concentration s' (d'après le viscosimètre Fann).

Valeurs pour la vase de Milicz.			Valeurs pour la vase de Goslawice.		
s'.	τ_0 (dyn.cm⁻²).	η_p (P).	s'.	τ_0 (dyn.cm⁻²).	η_p (P).
0,097	5,2	0,041	0,249	19,8	0,10
0,139	22,5	0,088	0,315	94	0,30
0,149	31	0,11	0,324	139	0,35
0,168	53	0,16	0,395	641	1,01
0,174	80	0,20	–	–	–
0,196	133	0,26	–	–	–
0,231	319	0,47	–	–	–

Les paramètres des équations (1) et (2) pour les vases étudiées sont données dans le tableau II, avec les propriétés principales des vases.

TABLEAU II.

Valeurs des coefficients m, n des équations (1) *et* (2) *et des propriétés physiques des vases étudiées.*

Caractéristiques.	Vase de Milicz.	Vase de Goslawice.
Concentration limite s'_{lim}	0,068	0,16
Coefficient n	4,82	6,90
» m	2,57	5,06
Diamètre moyen d_{50} (mm)	0,07	0,016
Teneur en grains < 0,02 mm (%)	23	50
Limite de fluidité (exprimée en concentration s')	0,478	0,569
Matière organique (%)	17,8	9,59

L'augmentation rapide des coefficients viscoplastiques avec la concentration, que mettent en évidence les tableaux I et II, explique bien le phénomène de l'accroissement prompt de la rigidité des vases pendant la sédimentation [*cf.* ([4]) et ([5])].

Les valeurs ainsi obtenues prouvent que les propriétés viscoplastiques des vases des eaux douces sont déterminées surtout par la teneur de matière organique. Ces propriétés sont déjà apparentes pour $s' = 0{,}068$ pour la vase de Milicz qui renferme seulement 23 % de la phase solide fine mais en même temps 17,8 % de substance organique; pour la vase de Goslawice avec 50 % de phase solide fine mais qui contient seulement 9,59 % de matière organique, elles apparaissent à partir d'une concentration plus forte $s' = 0{,}16$.

Par contre, la fraction solide fine joue un rôle plus important dans les processus de croissance des valeurs des constantes rhéologiques avec la concentration. On voit que les coefficients n et m croissent plus vite avec la concentration pour la vase de Goslawice, de granulométrie plus fine.

Cette constatation de l'importance majeure de la matière organique dans les propriétés physiques des vases des eaux douces confirme les conclusions de ([6]) qui ont déjà souligné son rôle pour les vases et autres sédiments meubles.

(*) Séance du 11 mai 1964.

([1]) J. BOURCART, J. FLORENTIN et V. ROMANOVSKY, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 682.

([2]) V. ROMANOVSKY, *Thèse*, Université de Paris, 1948.

([3]) W. PARZONKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5583.

([4]) X. MICHON, *Étude du tassement et de la consolidation des boues* (*C. R. des Trois Journées de l'Hydraulique*, Alger, 1954).

([5]) DROUHIN, MALLET et PAQUANT, *La sédimentation des barrages-réservoirs en Algérie* (*IVe Congrès des Grands Barrages*, New-Delhi, 1954).

([6]) J. BOURCART et CL. FRANCIS-BŒUF, *La vase*, Paris, 1942.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble* et *Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne, Paris.*)

RHÉOLOGIE. — *Sur la définition expérimentale d'un milieu viscoélastique linéaire; calcul des célérités d'ondes planes.* Note (*) de M. **Jean-Marie Pierrard**, présentée par M. Henri Villat.

Relativement au matériau étudié, nous adoptons les hypothèses ci-après :

Le corps est un solide viscoélastique à « élasticité différée » dont la loi rhéologique se décompose en deux lois linéaires indépendantes : l'une ne faisant intervenir que les parties isotropes, l'autre les déviateurs.

Le milieu considéré obéit donc à deux équations de la forme

$$\sigma + t_0 \dot{\sigma} = E[D + t_1 \dot{D}]. \tag{1}$$

Dans l'une de ces équations, σ et D représentent les déviateurs de contrainte et de déformation; dans l'autre, la contrainte isotrope et la déformation isotrope.

De plus, l'isotropie de la loi rhéologique impose aux coefficients d'être, non pas des tenseurs, mais des scalaires constants.

Le milieu est défini par six constantes, à savoir deux du type module d'élasticité et quatre du type temps de réponse.

Sous état de contrainte monoaxial ($\sigma_x = \sigma_y = 0$), l'équation rhéologique du phénomène sera une relation linéaire entre σ_z, $\dot{\sigma}_z$, $\ddot{\sigma}_z$, ε_j, $\dot{\varepsilon}_j$, $\ddot{\varepsilon}_j$. Cette relation n'a la forme simple de (1) que si :

a. ou bien $(t_1)_i = (t_1)_d$, ce qui correspond à un temps de réponse des déformations (ou temps de fluage) égal pour les parties isotrope et déviatoire; c'est ce que nous supposons dans la suite;

b. ou bien $(t_0)_i = (t_1)_i = 0$, ce qui est le cas du matériau ayant une loi rhéologique du type viscoélastique pour la partie isotrope; ou bien $(t_0)_i = (t_1)_i = 0$ pour le matériau viscoélastique sous sollicitations isotrope et élastique sous sollicitations déviatoires.

L'hypothèse réduit donc de 6 à 5 le nombre des constantes définissant le matériau.

Si l'état de contrainte est triaxial, avec contrainte isotrope K non nulle, la loi rhéologique du phénomène est de la forme

$$a(K) + \sigma_z + t_0 \dot{\sigma}_z = E(\varepsilon_z + t_1 \dot{\varepsilon}_z), \tag{2}$$

avec

$$a(K) = 0 \quad \text{pour} \quad K = 0,$$

soit, en faisant apparaître une « contrainte » sans dimension, $C = \sigma/E$,

$$A(K) + C + t_0 C = \varepsilon + t_1 \dot{\varepsilon}. \tag{3}$$

Essai sous chaque variable périodique. — Envisageons une charge monoaxiale (donc K = 0) variant triangulairement en fonction du temps (*fig.* 1).

Le matériau étant un solide, l'échantillon va adopter, après un nombre plus ou moins grand de cycles de contraintes, un cycle de déformation limite (*fig.* 2) sur lequel on pourra calculer les constantes rhéologiques.

Sous cette loi de contrainte, le cycle limite est formé des portions de courbes :

$$\varepsilon = (\varepsilon_0 + \dot{C}\tau)\, e^{-\frac{C}{\dot{C} t_1}} + C - \dot{C}\tau \quad \text{pour la montée du cycle,}$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_0 - \dot{C}\tau)\, e^{\frac{C}{\dot{C} t_1}} + C + \dot{C}\tau \quad \text{pour la descente du cycle,}$$

dans lesquelles $\tau = t_1 - t_0 > 0$ et $\varepsilon_0 < \dot{C}\tau$ (*fig.* 3).

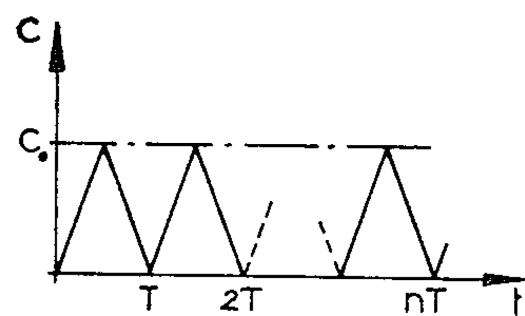


Fig. 1.

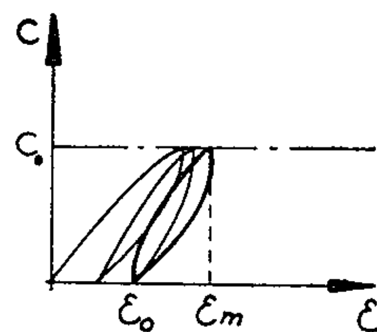


Fig. 2.

En utilisant les points ε_0, ε_m et la largeur $\Delta\varepsilon$ du cycle à contrainte moitié $C_0/2$, on peut en tirer les constantes E, t_0 et t_1 de la loi rhéologique

$$E = \frac{\sigma_0}{C_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 + \varepsilon_m},$$

$$t_1 = \frac{T}{4X}$$

et

$$\tau = t_1 - t_0 = \frac{\varepsilon_0}{C \operatorname{th} X} = \frac{\varepsilon_0 T}{2(\varepsilon_0 + \varepsilon_m) \operatorname{th} X},$$

avec

$$X = \operatorname{Arg ch} \frac{4 + \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2}{4 - \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2}.$$

Remarque. — Dans l'équation rhéologique du phénomène, E est une combinaison linéaire de E_i et E_d, modules de compressibilité et de déviabilité du matériau. C'est, par exemple (cas de contrainte monoaxiale), le module d'Young d'élasticité définitive. Le module d'élasticité instantanée est

$$E' = E\frac{t_1}{t_0},$$

t_1 et t_0 sont fonctions des temps de réponse $(t_0)_i$, $(t_0)_d$, $(t_1)_i$ et $(t_1)_d$

$$t_0 = \frac{2E_i(t_0) + E\ (t_0)_i}{2E_i + E_d}$$

.... —

et

$$t_1 = (t_1)_i = (t_1)_d.$$

Ce même calcul appliqué aux déformations latérales permet de déterminer ces différents coefficients.

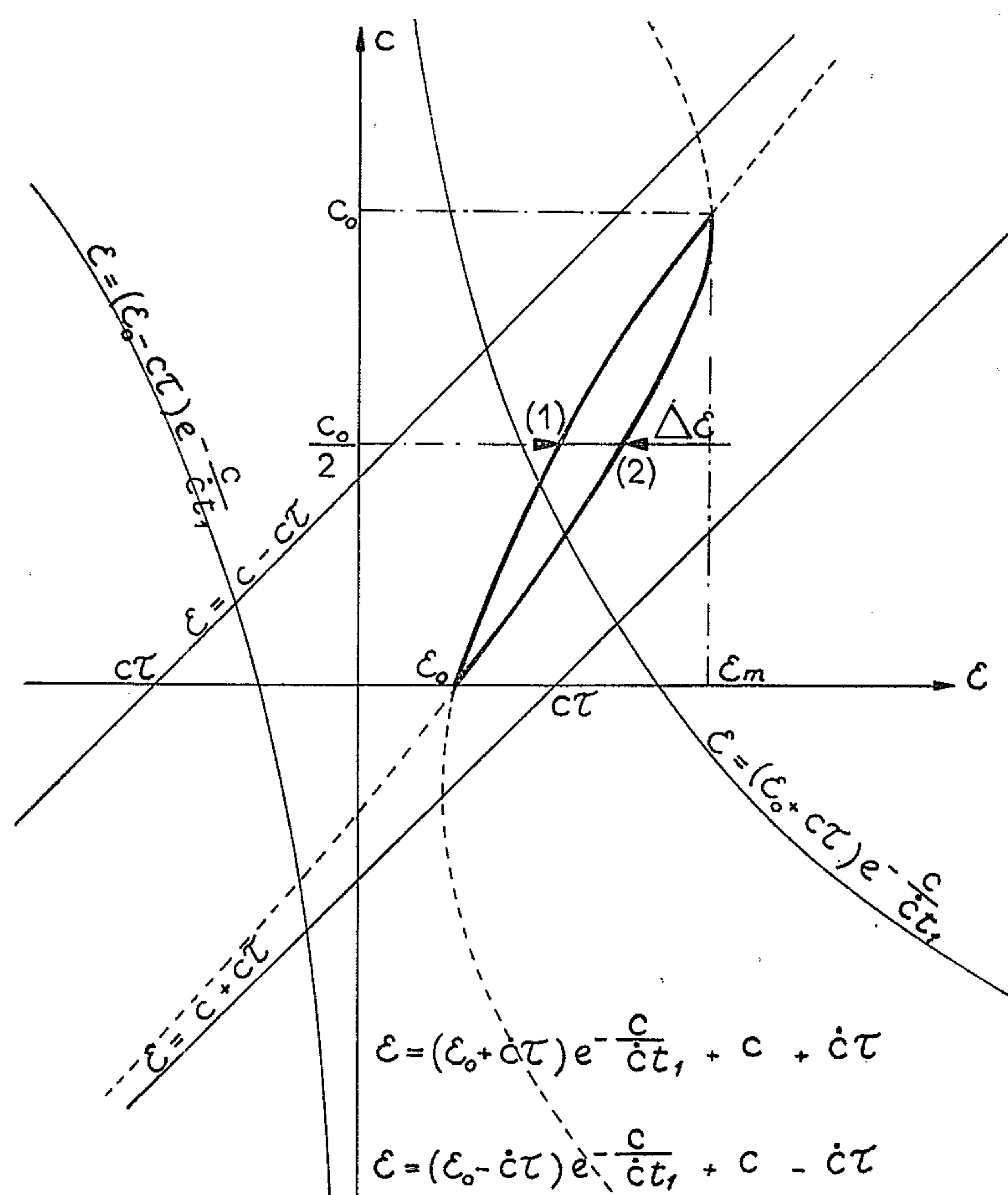


Fig. 3.

Cette détermination expérimentale des constantes du milieu rhéologiques considéré évite ainsi la mesure peu précise d'une déformation « instantanée » lors d'un essai de fluage classique. Les expériences correspondantes sont en cours.

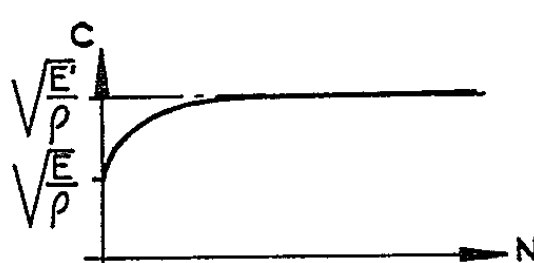


Fig. 4.

Propagation d'ondes planes. — La propagation des ondes planes monochromatiques dans ce milieu (milieu infini comme tige mince) est régie par la même équation formelle :

$$\frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} + t_0 \frac{\partial^3 u_j}{\partial t^3} = \frac{E}{\rho}\left[\frac{\partial^2 u_j}{\partial x^2} + t_1 \frac{\partial^3 u_j}{\partial x^2\, \partial t}\right]$$

dans laquelle les coefficients E, t_1 et t_0 sont toujours des combinaisons des coefficients constitutifs du matériau, différents suivant l'onde envisagée.

La célérité est donnée en fonction de la fréquence de la vibration N par

$$C = \sqrt{\frac{E}{\rho}}\sqrt{\frac{2(1+4\pi^2 t_1^2 N^2)}{\sqrt{(1+4\pi^2 t_0 t_1 N^2)^2 + 4\pi^2 (t_1 - t_0)^2 N^2} + (1+4\pi^2 t_0 t_1 N^2)}}.$$

Elle croît d'une manière monotone pour N variant de o à l'infini entre

$$(C)_{N=0} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad \text{(E = module d'élasticité définitive)}$$

et

$$(C)_{N=\infty} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}\sqrt{\frac{t_1}{t_0}} = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} \qquad \text{(E' = module d'élasticité instantanée)}.$$

(*) Séance du 8 juin 1964.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence de la capture β sur les modèles d'étoiles à température nulle.* Note (*) de Mlle **Annie Baglin**, présentée par M. André Lallemand.

On se propose de déterminer la relation masse-rayon des étoiles à température nulle en tenant compte de la capture β.

Chandrasekhar (1) avait déterminé cette relation en supposant que le nombre d'électrons par noyau était constant. Hamada et Salpeter (2) ont amélioré ces modèles en utilisant une équation d'état faisant intervenir principalement les interactions coulombiennes.

L'équation d'état du gaz dégénéré d'électrons à température nulle est donnée sous la forme paramétrique [Chandrasekhar (1)].

$$(1) \qquad \rho = \mathrm{B}x^3, \qquad \mathrm{B} = 9{,}74\cdot 10^5\,\mu_e,$$

$$(2) \qquad \mathrm{P} = \mathrm{A}f(x), \qquad \mathrm{A} = 6{,}01\cdot 10^{22}, \qquad f(x) = x(x^2+1)^{\frac{1}{2}}(2x^2-3) + \mathrm{Arg\,sh}\,x,$$

$\mu_e = \mathrm{A}/\mathrm{Z}$ est la masse par électron libre.

Nous supposerons que l'étoile est composée d'un mélange de différentes espèces chimiques pour lesquelles on peut définir un nombre de masse moyen A. Dans ces conditions, à basse température, on peut admettre [Schatzman (3)] que les captures β satisfont en moyenne au principe de minimum d'énergie, c'est-à-dire que pour une valeur donnée A, le nombre Z d'électrons libres par noyau est obtenu en minimisant l'énergie E par nucléon; E est la somme de l'énergie au repos, de l'énergie du gaz d'électrons, de l'énergie d'interaction entre les électrons qui est beaucoup plus faible que les précédentes et sera négligée, soit en millième d'unité de masse atomique :

$$\mathrm{E} = 1000 + 83\left(\frac{\mathrm{A}-2\mathrm{Z}}{2\mathrm{A}}\right)^2 + 0{,}8\,\frac{\mathrm{A}-2\mathrm{Z}}{2\mathrm{A}} - 6{,}65 + 0{,}63\,\mathrm{Z}^2\mathrm{A}^{-\frac{4}{3}} + 15\,\mathrm{A}^{-\frac{1}{3}} + 10^3\,\frac{m_0}{\rho}\,\frac{8\,m_e^3 c^3}{3\,h^3}\left[x^3(x^2+1)^{\frac{1}{2}} - \frac{f(x)}{8}\right],$$

m_0 est l'unité de masse atomique;

m_e la masse de l'électron.

La configuration d'équilibre est définie par $\partial\mathrm{E}/\partial\mathrm{Z} = 0$, soit

$$(3) \qquad \mu_e = \frac{166 + 1{,}26\,\mathrm{A}^{\frac{2}{3}}}{83{,}8 - 0{,}5486\,(1+x^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

L'étoile, supposée sphérique en équilibre hydrostatique, vérifie les équations

$$(4) \qquad \frac{d\mathrm{P}(r)}{dr} = -\frac{\mathrm{G}\,\mathfrak{M}(r)}{r^2}\,\rho(r),$$

$$(5) \qquad \frac{d\mathfrak{M}}{dr} = 4\pi r^2\rho(r),$$

G est la constante de gravitation universelle;

$\mathfrak{M}(r)$ la masse à l'intérieur de la sphère de rayon r. L'élimination de $\mathfrak{M}$ entre (4) et (5) donne

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{\rho}\frac{dP}{dr}\right) = -4\pi G\rho. \tag{6}$$

En utilisant (1), (2) et (3), (6) devient une équation différentielle du second ordre pour la fonction $x(r)$. Tenant compte du fait que μ_e varie très peu en fonction de x, donc de r, on peut écrire l'équation différentielle sous la forme :

$$\frac{d^2x}{dr^2} + \left(\frac{dx}{dr}\right)^2\left[\frac{1}{x(x^2+1)} - 0{,}218.10^{-2}\right] + Kx^2(x^2+1)^{\frac{1}{2}} = 0, \tag{7}$$

où $K = 0{,}0167\ \mu_e^2$.

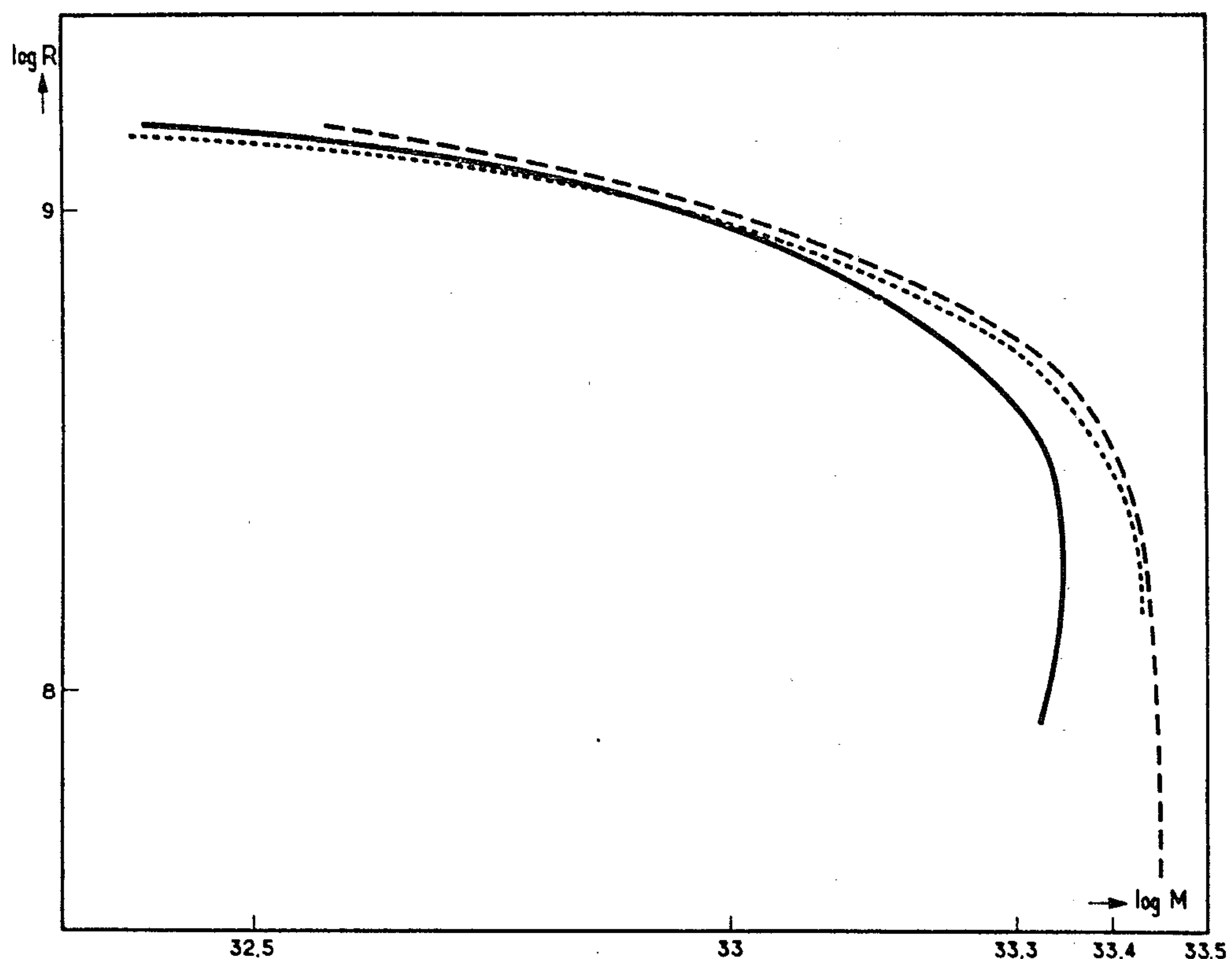


Figure.

Les termes faisant intervenir la capture β apparaissent dans le crochet du deuxième terme et dans K qui est proportionnel à μ_e^2.

L'intégration est effectuée à partir du centre. On choisit comme paramètre la densité centrale, c'est-à-dire la valeur initiale de x et la dérivée dx/dr nulle au centre. On arrête l'intégration à $\rho = 0$, $P = 0$, valeurs obtenues pour $x = 0$.

Les calculs ont été faits pour $\overline{A} = 24$.

Le tableau I donne pour chaque valeur de x_0 le rayon et la masse du modèle correspondant ainsi que sa densité centrale. Dans le plan log R log M on obtient la courbe en traits pleins de la figure 1.

TABLEAU I.

x_0	Log R.	M.	Log M.
0,4	9,169	$0,2885.10^{33}$	32,460
1	8,956	$0,8898.10^{33}$	32,949
2	8,774	$0,1551.10^{34}$	33,190
6	8,455	0,2190 »	33,340
8	8,354	0,2221 »	33,346
10	8,267	0,2237 »	33,349
15	8,097	0,2200 »	33,343
20	7,978	0,2144 »	33,331

Chandrasekhar (1939) avait obtenu cette même relation en supposant μ_e constant. Pour $\mu_e = 2$ qui correspondrait à l'élément A = 24 on obtient la courbe en traits discontinus.

Les deux points essentiels à noter sont les suivants :

1° la masse des modèles trouvés est inférieure à celle donnée par Chandrasekhar : $\mathfrak{M}/\mathfrak{M}_{ch} \simeq 0.84$;

2° la relation masse-rayon présente un maximum de masse analogue à celui trouvé par Schatzman [4], les valeurs du maximum sont les suivantes :

$$\log \mathfrak{M}_m = 33,35, \quad \text{soit} \quad \mathfrak{M}_m = 1,13\, M_{\odot},$$
$$R = 1,58.10^8 \text{ cm} \quad \text{ou} \quad R = 2,27.10^{-3}\, R_{\odot}.$$

Hamada et Salpeter [2] ont calculé des modèles d'étoiles à température nulle en tenant compte des interactions coulombiennes. Les résultats obtenus pour A = 24 sont représentés par la courbe pointillée (*fig.* 1), on remarque que :

— pour les faibles densités les interactions coulombiennes étant importantes, les modèles de Hamada et Salpeter ont un rayon plus faible à masse constante;

— dès que $x_e \geq 1$, soit $\rho_c \geq 2.10^6$ g/cm³, ce phénomène devient négligeable et la courbe de Hamada et Salpeter tend rapidement vers la courbe de Chandrasekhar. En effet, les modèles de Salpeter, constitués d'une seule espèce chimique, ne sont pas affectés par la capture β, le seuil de capture du magnésium (5,5 keV) étant supérieur aux énergies rencontrées dans les modèles.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) CHANDRASEKHAR, *An introduction to the study of stellar structure*, Chicago Press, 1939.

(2) HAMADA et SALPETER, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 683.

(3) SCHATZMAN, *Astr. Zh. S. S. S. R.*, 33, 1956, p. 800.

(4) SCHATZMAN, White Dwarfs, North Holland Publishing Company, 1958.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures photoélectriques simultanées dans deux domaines spectraux voisins; application à la détermination des magnitudes absolues des étoiles chaudes.* Note (*) de M. **Joseph-Henri Bigay**, transmise par M. Jean Dufay.

Mesure de l'intensité totale de la raie H_β et du fond continu voisin, au moyen de filtres interférentiels, pour déterminer la magnitude absolue des étoiles B et A, par la méthode de Strömgren. Les étalonnages sont effectués au moyen des étoiles du catalogue M. K. En utilisant deux photomultiplicateurs, on a pu mesurer simultanément l'intensité de la raie H_β et du fond continu et réaliser des déterminations correctes de magnitudes absolues par ciel de transparence médiocre et variable.

1. Nous utilisons depuis 1961 la méthode de Strömgren [1] pour déterminer, au foyer Cassegrain des télescopes de 80 et de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, les magnitudes absolues d'étoiles B et A des « Selected Areas » situées au voisinage du plan galactique. Cette méthode consiste à mesurer photoélectriquement l'intensité totale de la raie d'absorption H_β qui est un excellent critère de magnitude absolue des étoiles à hélium et à hydrogène. On sait en effet que cette raie — ainsi que les autres raies de la série de Balmer — est très large chez les étoiles naines des classes spectrales B et A et beaucoup plus fine chez les géantes et surtout chez les supergéantes.

La technique de mesure consiste à déterminer l'intensité transmise :

1° par un filtre interférentiel *a*, à bande passante étroite, centré sur la raie H_β;

2° par deux filtres interférentiels à bande passante plus large : *b* et *c*, centrés sur le fond continu de part et d'autre de cette raie. On obtient ainsi un nombre β défini comme suit :

$$\beta = m_{(a)} - \frac{1}{2}[m_{(b)} + m_{(c)}],$$

où $m_{(a)}$, $m_{(b)}$ et $m_{(c)}$ sont les magnitudes mesurées à travers les filtres *a*, *b* et *c*.

Le nombre β dépend très étroitement de la magnitude absolue des étoiles B ou A appartenant à un même type spectral ou à des types spectraux voisins.

Nous avons utilisé les filtres Baird suivants :

Filtre *a*, de 35 Å de largeur à mi-hauteur, centré à 4 861 Å, pour une inclinaison de 4°, avec une transmission maximale de 55 %.

Les deux filtres *b* et *c*, pour les fonds continus, ont une bande passante d'environ 100 Å et une transmission maximale de 60 % à 4 750 Å pour le filtre *b* et à 5 000 Å pour le filtre *c*.

L'expérience nous a d'ailleurs montré que l'emploi d'un seul des deux filtres *b* ou *c* pour le fond continu est suffisant et si les nombres :

$$\beta' = m_{(a)} - m_{(b)} \qquad \text{ou} \qquad \beta'' = m_{(a)} - m_{(c)}$$

sont légèrement différents entre eux ainsi que du nombre β, leur corrélation avec la magnitude absolue des étoiles chaudes est aussi bonne.

2. Nous avons fait une étude critique de cette méthode en même temps qu'un étalonnage précis du nombre β en fonction des classes de lumi-

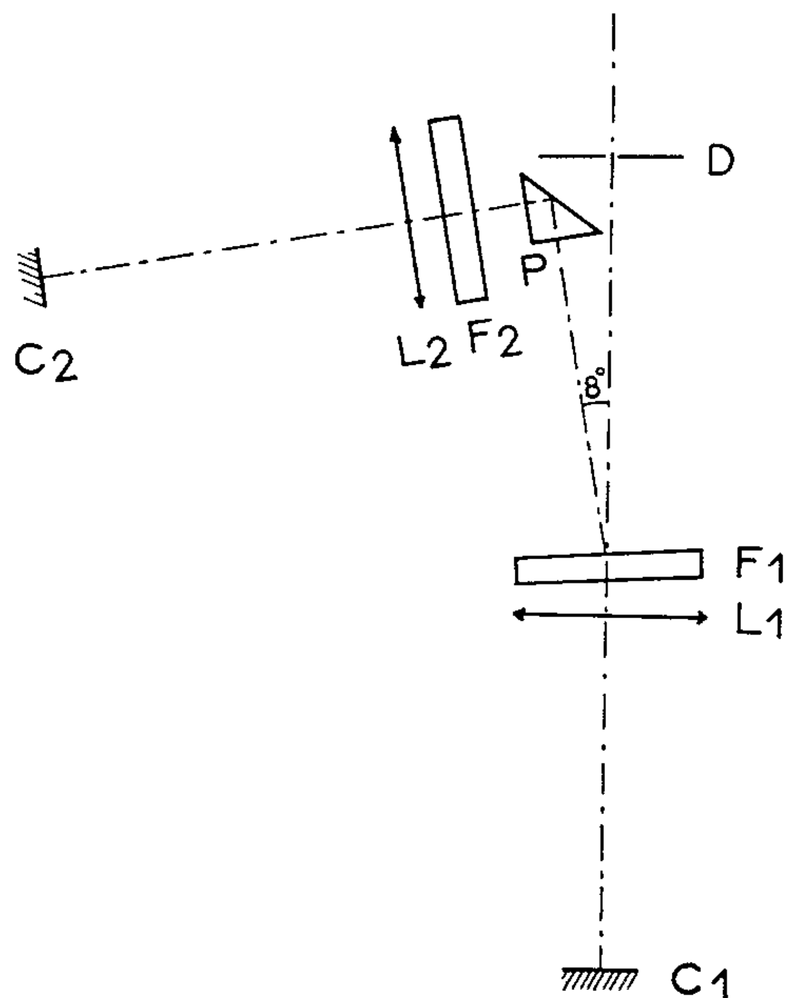


Fig. 1.

D, diaphragme situé dans le plan focal du télescope.
F 1, filtre interférentiel H_β incliné de 4° : la lumière transmise par ce filtre est reçue par la cathode C 1 après avoir traversé la lentille de Fabry L 1.
P, prisme à réflexion totale qui reçoit la lumière réfléchie par F 1.
F 2, filtre interférentiel transmettant le fond continu de 4 950 à 5 050 Å.
L 2, lentille de Fabry de la cellule C 2.

nosité, ou des magnitudes absolues, par une observation très soignée, au moyen de mesures répétées, d'environ 120 étoiles du catalogue M. K. [2]. Nous avons également utilisé les magnitudes absolues déterminées photoélectriquement par Bappu [3] et photographiquement par Petrie [4]. Toutes ces mesures préalables nous ont montré la très grande sensibilité de la méthode. Nous avons ensuite abordé la détermination des magnitudes absolues des étoiles B et AO des « Selected Areas » du plan galactique de l'hémisphère nord à notre programme de photométrie U. B. V., dont les résultats sont publiés ailleurs.

3. Étant donné le nombre élevé de nuits insuffisamment pures pour la photométrie, nous avons essayé de mettre au point une méthode de mesures simultanées dans deux domaines spectraux voisins — H_β et 5 000 Å — qui permettrait d'effectuer des observations correctes, même par ciel de transparence médiocre ou rapidement variable. La figure 1 représente le schéma du montage réalisé. Nous utilisons deux photomultiplicateurs et nous obtenons deux enregistrements simultanés. La figure 2 reproduit un fragment du double enregistrement effectué sur les étoiles ι Aquilæ, 13 Cephei, 9 Cephei, ν Cephei et H. D. 207 673, par ciel nuageux (cirrus

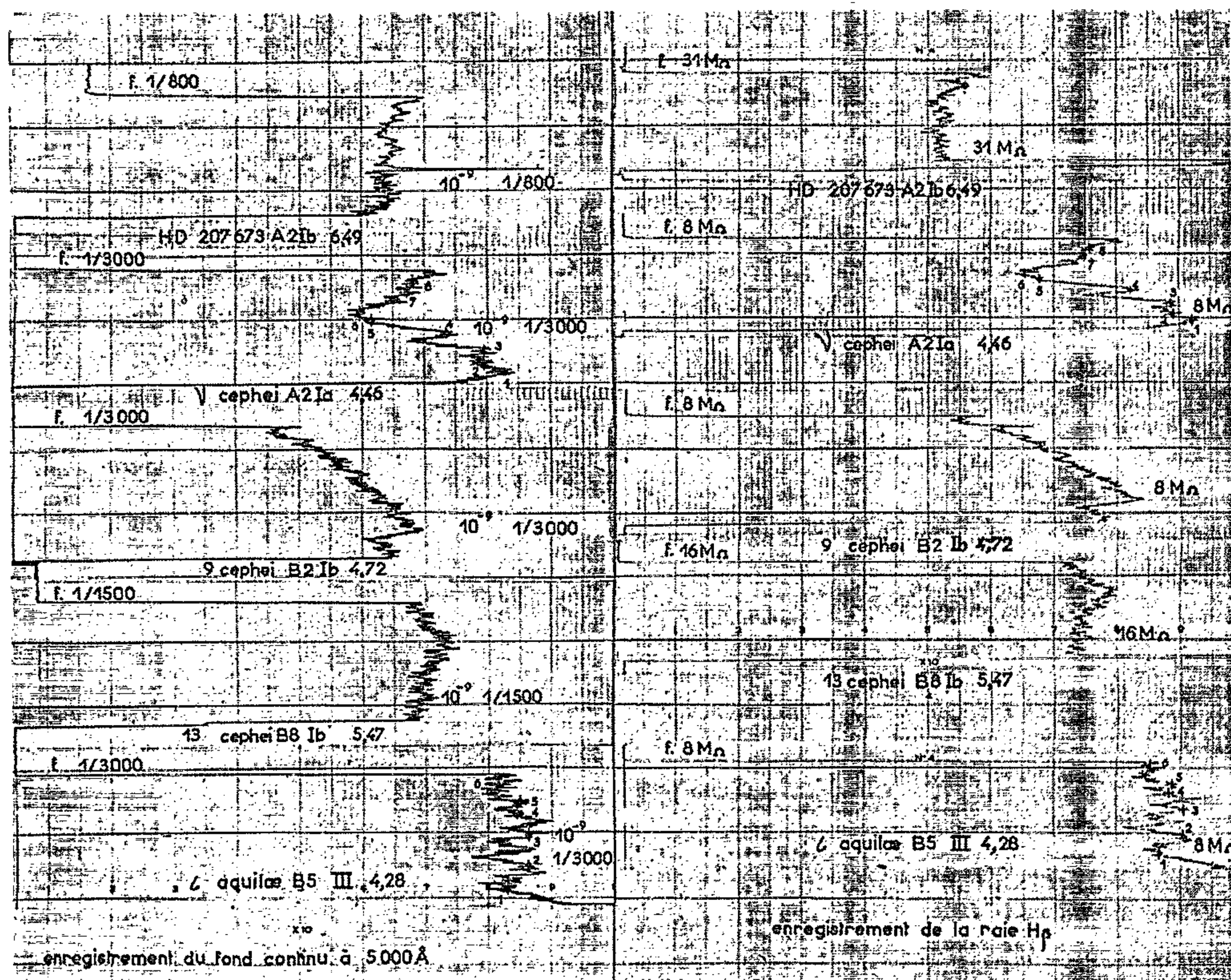


Fig. 2.

abondants). On remarque que les accidents se retrouvent sensiblement identiques sur les deux enregistrements simultanés. Huit déterminations du nombre β'' effectuées à partir des élongations mesurées aux points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8, pour l'étoile ν Cephei (*fig.* 2), où les enregistrements présentent de très courts paliers conduisent aux résultats mentionnés dans le tableau I.

Le très bon accord entre les huit valeurs trouvées pour Δm montre bien que, malgré les variations importantes et rapides des signaux enregistrés, la présence de nuages n'introduit pas d'absorption sélective appréciable entre les deux domaines spectraux voisins considérés.

TABLEAU I.

ν Cephei A 2 I A.

Points.	Fond continu à 5 000 Å. d_{mm}.	25,5 log d_{mm}.	H_β 4 861 Å. d_{mm}.	2,5 log d_{mm}.	Δm H_β — 5000 Å.
1	194,5	5,721	225,0	5,880	0,159
2	186,5	5,677	218,0	5,846	0,169
3	186,5	5,677	217,0	5,841	0,164
4	171,5	5,586	201,0	5,758	0,172
5	141,5	5,377	164,5	5,540	0,163
6	136,5	5,338	159,5	5,504	0,166
7	155,5	5,479	182,0	5,650	0,171
8	158,0	5,497	184,7	5,667	0,170

4. Les résultats obtenus sur les mêmes étoiles, par ciel « photométrique » au cours de mesures effectuées successivement et ceux tirés des mesures simultanées par ciel médiocre sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Étoiles.	Classe M K.	Δm_1 (mesures simultanées).	Δm_2. (mesures successives).	$\Delta m_1 - \Delta m_2$
δ Cygni	B 9,5 III	2,68	1,63	1,05
69 Cygni	B 0 I *b*	2,37	1,32	1,05
ι Aquilæ	B 5 III	2,56	1,52	1,04
13 Cephei	B 8 I *b*	2,42	1,35	1,07
σ Cygni	B 9 I *ab*	2,40	1,37	1,03
ν Cephei	A 2 I *a*	2,38	1,33	1,05

On constate que les différences $\Delta m_1 - \Delta m_2$ sont très sensiblement constantes, preuve d'un bon accord entre les deux séries de mesures.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) *Vistas in Astronomy*, 2, 1956, p. 1336.

(2) *An Atlas of Stellar Spectra, University of Chicago Press*, 1942.

(3) *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 123, 1962, p. 521.

(4) *Publications of the Dominion Astrophysical Observatory of Victoria*, 8, 1951, p. 253 et 10, 1963, p. 251.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

PHYSIQUE STELLAIRE. — *Photométrie en six couleurs. Un défaut de rayonnement dans le visible est mis en évidence chez les étoiles* K *par comparaison avec les Céphéides et avec* Groombridge 1830. Note (*) de M[lle] **Renée Canavaggia** et M. **Pierre Mianes**, présentée par M. André Lallemand.

Pour les naines étudiées en six couleurs à l'Observatoire Lick, on essaie de séparer l'effet de rougissement interstellaire et l'effet de sous-naine. Un défaut de rayonnement dans le visible est mis en évidence chez les étoiles K.

Nous avons utilisé la suite des couleurs intrinsèques des Céphéides à la détermination des couleurs intrinsèques des Supergéantes F, G et K étudiées en six couleurs à l'Observatoire Lick [(1), (2)]. La méthode repose essentiellement sur la considération des quatre couleurs les plus chaudes (B, G, R, I) et consiste à interpréter un excès d'infrarouge chez les Supergéantes comme un effet de rougissement interstellaire.

Nous avons donné (3) quelques résultats généraux de la comparaison Supergéantes-Céphéides, mais nous n'avons pas donné les résultats eux-mêmes (l'excès de couleur des Supergéantes) pour les raisons suivantes :

1° Nous avons été gênés, pour les étoiles K, par l'apparition d'une anomalie dans les couleurs B, G, R. Nous allons voir que cette anomalie semble bien provenir de la couleur G.

2° Notre méthode a un point faible : pour des étoiles déficientes en métaux, elle doit conduire à des excès de couleur trop grands. On sait en effet que, à couleurs intermédiaires égales (ici à indices B-R égaux), ces étoiles présentent un excès de rouge et un excès d'ultraviolet par rapport aux étoiles de composition chimique normale [Bahng (4), Code (5)]. En attribuant tout l'excès d'infrarouge à un effet de rougissement interstellaire, nous devons donc surestimer l'excès de couleur de ces étoiles.

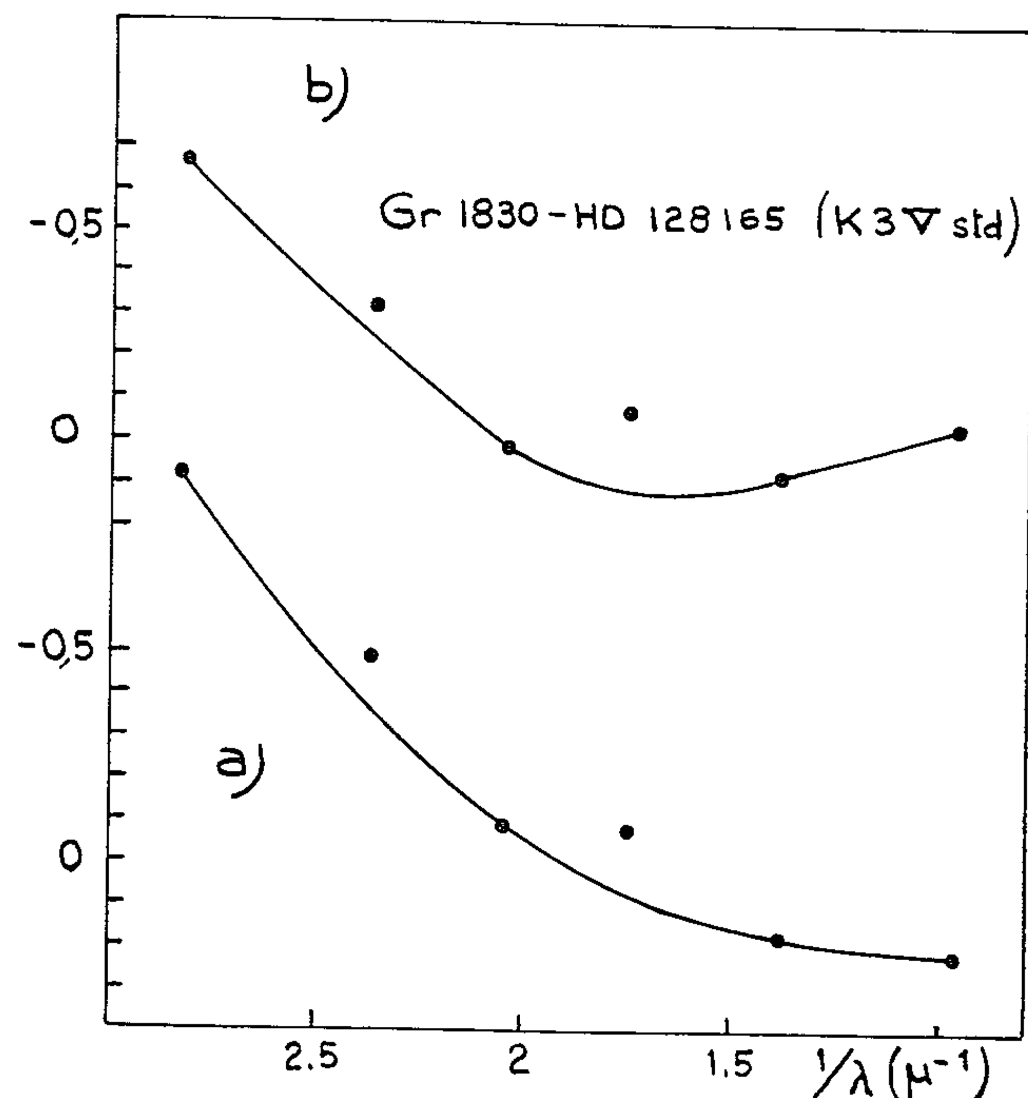
Avant d'essayer de pousser plus à fond l'analyse des Supergéantes, il nous a semblé intéressant d'étendre la comparaison Étoiles-Céphéides aux naines. L'idée peut trouver une justification dans l'opinion généralement admise que la répartition de l'intensité dans le spectre des étoiles F, G et K de toutes luminosités, peut être représentée approximativement par deux gradients articulés environ sur la longueur d'onde 4 800 Å (c'est-à-dire vers la couleur B des six couleurs).

Nous avons donc appliqué notre méthode aux naines F, G et K des Mémoires (1) et (2). Pour les 24 naines F du Mémoire (2), par exemple, nous trouvons ainsi un excès de couleur moyen de 0,081 en B-R (0,055 en B-V des trois couleurs), avec seulement un excès de couleur légèrement négatif pour α CMi. Corrigées du rougissement interstellaire, ces étoiles présentent en moyenne un excès de U et un excès de V de 0,43 et 0,06 m par rapport

aux Céphéides. Les étoiles F et G se situent entre le maximum de δ Cep et les premières phases de T Mon.

Tous ces résultats montrent que, dans l'ensemble, pour les étoiles F et G, la méthode conduit à des résultats très acceptables. En ce qui concerne les étoiles K, beaucoup moins nombreuses, la situation est moins claire.

Les Sous-naines. — Les Mémoires [1] et [2] contiennent trois sous-naines bien connues : 17 Cvn, 85 Peg et Gr 1830.



Pour les six couleurs de l'Observatoire Lick, on a porté les différences : Gr 1830 moins HD 128165. *a.* Les couleurs utilisées sont les couleurs observées; *b.* On a admis que HD 128165 était plus rougie que Gr 1830 de 0,20 en B-R (0,14 en B-V).

Pour cette dernière étoile, l'application de notre méthode conduit à un excès de couleur de 0,49 en B-R, ce qui la situe vers le maximum de δ Cep. Considérée au contraire comme non rougie, elle se situe, par son indice B-R, vers la phase 0,10 de T Mon. Si enfin, suivant la suggestion de Bahng [4], on préfère la situer au moyen de son indice R-I, elle vient coïncider avec la phase 0,30 de SV Vul, interprétation qui est certainement la meilleure. Notre méthode est donc totalement en défaut en ce qui concerne les sous-naines.

Quand on leur applique la méthode, ces étoiles se signalent par les caractères suivants :

1° Elles donnent lieu à des excès de couleur trop grands;

2° Elles vont se situer parmi des étoiles de types spectraux moins avancés;

3° Alors que les naines présentent un excès de U et un excès de V par rapport à la Céphéide de comparaison, il est courant que les sous-naines, corrigées d'un rougissement interstellaire excessif, présentent un excès de U et un léger défaut de V.

Le tableau I donne les naines F et G des Mémoires (1) et (2) qui présentent nettement les caractères en question.

TABLEAU I.

HD.	Nom.	Type spectral. V, W.	Type spectral. Y.	E (B — R) fictif.	ΔV fictif.	Roman (6). n°.	Roman (6). e.
110 897........	10 CVn	dF 9	G 0 V	0,24	+0,03	296	0,33
6 920........	44 And	dF 7	F 8 V	0,25	—0,04	-	-
153 344........	-	dG 4	G 5 IV	0,31	—0,05	404	0,77
224 930 (*).....	85 Peg	dG 1	G 2 V	0,33	+0,07	570	0,61
16 397........	-	dG 0	G 1 V	0,33	—0,03	65	0,54
15 830........	-	dG 5	-	0,38	—0,10	-	-
152 391........	-	dG 9	G 8 V	0,47	—0,15	401	0,80
103 095........	Gr 1830	dG 5	G 8 Vp	0,49	—0,01	270	0,99

(*) Les couleurs sont composites.

Défaut de rayonnement dans le visible (*couleur b*) *chez les étoiles* K. — Dans la comparaison des naines de type G avancé et de type K, on voit apparaître, en plus prononcé, le défaut de G déjà rencontré chez les Supergéantes (3). Faut-il penser au défaut de rayonnement soupçonné dans le spectre du Soleil vers 5 600 Å successivement par Labs et Peyturaux (6) ? Pour les types K les plus avancés, l'oxyde de titane pourrait-il commencer à faire son apparition ?

Le fait que le phénomène apparaît par rapport aux Céphéides (T Mon, SV Vul) montre qu'il est peu prononcé chez ces étoiles. On peut se demander comment se comporte à ce point de vue une sous-naine froide comme Gr 1830.

Dans la figure 1, nous reprenons la comparaison déjà faite par Bahng (4) entre Gr 1830 et une K 3 V standard. Nous utilisons HD 128 165 (la seule K 3 V standard étudiée en six couleurs), alors que Bahng a utilisé semble-t-il HD 219 134. La figure fait ressortir nettement, chez la K 3 V, un défaut de violet (cyanogène) et un défaut de visible. Ces défauts sont donc peu prononcés ou inexistants chez Gr 1830.

Cela étant, on peut essayer d'utiliser le défaut de G à l'analyse des étoiles K, et en particulier à la recherche de sous-naines de type avancé.

Pour les étoiles du Mémoire (1) (si l'on excepte HD 202 751 qui présente une anomalie spéciale), le défaut de G qui ressort de la comparaison avec Gr 1830 varie entre 0,6 et 0,8 m.

Dans le Mémoire (2), on trouve une étoile K qui ne présente par rapport à Gr 1830 aucune trace d'absorption locale dans le violet ou dans le visible. Traitée par la méthode ordinaire (qui, il est vrai, n'est pas au point pour

les étoiles K), elle fait apparaître un ΔV négatif et un excès de couleur de 0,32. Aussi serions-nous portés à en faire une étoile déficiente en métaux, s'il ne s'agissait de δ Eri. Pour η Cep, qui figure également dans le Mémoire (2), le défaut de G n'est que de 0,4 m. Ces faits sont à rapprocher en particulier des Mémoires de Hazlehurst (8) et de Pagel (9).

Remarquons seulement que pour les étoiles K (comme pour les étoiles M pour lesquelles le phénomène est connu), le fait pour une étoile de ne pas présenter le défaut de rayonnement dans le visible, tend à la faire *trop rouge* (à la placer *trop à droite*) dans un diagramme de Hertzsprung-Russell ayant B-V en abscisses.

(*) Séance du 1er juin 1964.
(1) J. STEBBINS et A. E. WHITFORD, *Astrophys. J.*, 102, 1945, p. 318.
(2) J. STEBBINS et G. E. KRON, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 440.
(3) R. CANAVAGGIA et P. MIANES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 833.
(4) J. D. R. BAHNG, *Astrophys. J.*, 128, 1958, p. 372.
(5) A. D. CODE, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 473.
(6) N. G. ROMAN, *Astrophys. J.*, Supp. Series, 2, 1955, p. 195.
(7) R. PEYTURAUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1159.
(8) J. HAZLEHURST, *The Observatory*, 83, 1963, p. 128.
(9) B. E. J. PAGEL, *The Observatory*, 83, 1963, p. 133.

(*Observatoire de Paris*
et *Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Réduction de l'équation « vibronique » dans les systèmes avec interaction de résonance entre états électroniques dégénérés.* Note (*) de MM. **Étienne Boileau** et **Andrzej Witkowski**, transmise par M. Louis Néel.

L'hamiltonien « vibronique » 4×4 décrivant l'interaction de résonance entre états doublement dégénérés de deux molécules est réduit à une forme à deux dimensions.

Dans les publications récentes, « l'hamiltonien » vibronique décrivant l'interaction de résonance entre les états électroniques dégénérés de deux molécules a été établi [1], et l'on a calculé les intensités des transitions spectrales de tels systèmes [2]. Dans cette Note, par des considérations de symétrie qui généralisent celles de Fulton et Gouterman [3], nous réduisons cet hamiltonien 4×4 à une forme à deux dimensions.

L'hamiltonien « vibronique » fondamental établi dans [1] a la forme

(1) $$H = A + B\rho_3 + C\rho_1$$

(2) $$A = \left[\frac{P_0^2}{2m_0} + \frac{1}{2}K_0Q_0^2 + \sum_{i,s}\left(\frac{1}{2m}(P_i^{(s)})^2 + K(Q_i^{(s)})^2\right)\right]1 + b\sum_i Q_i^{(2)}\sigma_i,$$

(3) $$B = aQ_0 + b\sum_i Q_i^{(1)}\sigma_i$$

et ρ_i, σ_i sont les matrices de Dirac [4], a, b et c sont des constantes; Q_0, $Q_i^{(s)}$ sont les coordonnées normales nucléaires. Supposons qu'il existe un opérateur G qui échange les deux moitiés du dimère. On a

(4) $$[G, A] = [G, C] = 0,$$

(5) $$GB + BG = 0,$$

(6) $$G^2 = 1,$$

puisque Q_0 et $Q_i^{(1)}$ sont antisymétriques, et $Q_i^{(2)}$ sont symétriques par rapport à l'échange des deux moitiés.

De (4) et (5) il résulte

(7) $$[G\rho_1, H] = 0$$

et l'on peut donc choisir les fonctions propres de (1) parmi les fonctions propres de $G\rho_1$, avec la valeur propre ± 1.

On voit facilement que les opérateurs de projection $P^{\pm}$

(8) $$P^{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm G\rho_1)$$

donnent à partir d'un vecteur X arbitraire les états propres de $G\rho_1$

(9) $$G\rho_1 (P^{\pm}X) = \pm (P^{\pm}X) = \pm \Phi^{\pm}.$$

Toute solution de (1) peut donc s'écrire sous l'une des deux formes

(10) $$\Phi^{\pm} = \begin{pmatrix} \varphi_{\pm} \\ \pm G\varphi_{\pm} \end{pmatrix},$$

où les φ_+ et les φ_- sont fonctions propres de deux hamiltoniens différents, à deux dimensions

(11) $$H^{\pm} = A' + B' \pm CG,$$

où A' et B' se déduisent de A et B en remplaçant les matrices 4×4 de Dirac σ_i par les matrices 2×2 de Pauli σ_i.

La fonction d'onde totale ψ de l'état excité du dimère, constitué des moitiés A et B en interaction, est

(12) $$\psi = \alpha\psi_{A'}\psi_B + \beta\psi_{A''}\psi_B + \gamma\psi_A\psi_{B'} + \delta\psi_A\psi_{B''},$$

où $\psi_{A'}$ et $\psi_{A''}$ sont des fonctions d'ondes de l'état électronique excité, doublement dégénéré, de A et ψ_A celle de l'état électronique fondamental, et α, β, γ, δ telles que ψ soit fonction propre de (1). Le moment dipolaire de la transition électronique entre l'état fondamental $\psi_0 = \Phi_0\psi_A\psi_B$ et l'état excité ψ est

$$\vec{R} = \int \psi_0 \vec{M} \psi \, d\tau.$$

En posant, d'après (10),

$$\varphi_{\pm} = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix},$$

on peut définir $\vec{R}^{\pm}$

(13) $$2^{\frac{1}{2}} R^{\pm} = (\alpha_{\pm}, \Phi_0)\vec{M}_{A'} \pm (\beta_{\pm}, \Phi_0)\vec{M}_{A''} \pm (G\alpha_{\pm}, \Phi_0)\vec{M}_{B'} \pm (G\beta_{\pm}, \Phi_0)\vec{M}_{B''}.$$

En introduisant $\vec{M}'_{\pm} = 2^{-1/2}(\vec{M}_{A'} \pm \vec{M}_{B'})$, $\vec{R}^{\pm}$ prend la forme

(14) $$\vec{R}^{\pm} = \frac{1}{2}\vec{M}'_+ (\alpha_{\pm} \pm G\alpha_{\pm}, \Phi_0) + \frac{1}{2}\vec{M}''_+ (\beta_{\pm} \pm G\beta_{\pm}, \Phi_0) + \frac{1}{2}\vec{M}'_- (\alpha_{\pm} \mp G\alpha_{\pm}, \Phi_0) + \frac{1}{2}\vec{M}''_- (\beta_{\pm} \mp G\beta_{\pm}, \Phi_0).$$

Φ_0 est fonction propre de la partie de l'hamiltonien A qui est multipliée par 1, et comme G commute avec cet hamiltonien, on a $G\Phi_0 = \pm \Phi_0$. Il en résulte, d'après (14), qu'il peut y avoir transition à partir du niveau fondamental, à la fois vers les niveaux « plus » et vers les niveaux « moins ».

Si $G\Phi_0 = \Phi_0$, $\vec{R}^+$ s'exprime en fonction de $\vec{M}'_+$, $\vec{M}''_+$ et $\vec{R}^-$ en fonction de $\vec{M}'_-$, $\vec{M}''_-$ et c'est l'inverse si $G\Phi_0 = -\Phi_0$.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) A. WITKOWSKI, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 555.

(2) A. WITKOWSKI et E. BOILEAU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2331.

(3) R. L. FULTON et M. GOUTERMAN, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1059.

(4) P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 4e édition, p. 257.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger*, B. P. n° 1386
et *Centres d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269).

MAGNÉTISME. — *Théorie thermodynamique de l'absorption et de la diffusion magnétiques critiques des phonons dans un antiferromagnétique au-dessus de la température de Néel.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Des expériences récentes [1] ont montré que l'atténuation des ultrasons dans MnF_2 présente un pic à la température de Néel T_N. D'autres expériences [2] ont révélé que la résistivité thermique de CoF_2 présente également un pic à la température T_N. Ces résultats sont dus très probablement à une absorption et une diffusion magnétiques critiques des phonons. On développe ici la théorie de ces processus.

2. *Interaction spin-phonon.* — L'interaction spin-phonon est

$$(1)\qquad \mathcal{H} = \sum_{R}\sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda(R)\,\varphi^\lambda(S_R) + \sum_{R}\sum_{\lambda,\mu} \varepsilon_\lambda(R)\,\varepsilon_\mu(R)\,\psi^{\lambda\mu}(S_R) + \ldots.$$

φ et ψ sont des polynomes dans les composantes du spin S. On suppose ici $S > 1/2$. La sommation sur R porte sur les N sites occupés par les ions magnétiques. $\varepsilon(R)$ est le tenseur des déformations en R. $\mathcal{H}$ doit être invariant dans toutes les transformations correspondant à la symétrie du cristal. Dans le renversement du temps, ε demeure invariant mais $\vec{S}$ change de signe. *En l'absence de champ magnétique, φ et ψ ne peuvent donc contenir que des puissances paires de* S.

3. *Probabilités d'absorption et de diffusion magnétiques d'un phonon.* — On montre que la probabilité d'absorption magnétique par seconde d'un phonon de vecteur d'onde k, d'énergie $\hbar\omega_k$, est donnée par

$$(2)\qquad W_a(k) = \frac{N}{\hbar^2} \sum_{\lambda\lambda'} \langle n_k - 1 \,|\, \varepsilon_\lambda(0) \,|\, n_k \rangle \langle n_k \,|\, \varepsilon^*_{\lambda'}(0) \,|\, n_k - 1 \rangle \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{R} \langle \varphi^\lambda(S_R, t)\,\varphi^{*\lambda'}(S_0, 0) \rangle\, e^{i(kR - \omega_k t)},$$

$$(3)\qquad \langle n_k - 1 \,|\, \varepsilon_\lambda(0) \,|\, n_k \rangle \cong \sqrt{(2M\omega_k)^{-1}\hbar k^2 n_k},$$

n_k, nombre de phonons k présents dans le cristal avant l'absorption (phonons thermiques dans une expérience de résistivité thermique, quanta ultrasonores dans une expérience d'atténuation). M, masse du cristal. Sous l'intégrale (2) figure une corrélation d'espace-temps du type introduit par Van Hove. La probabilité de diffusion magnétique par seconde, un quantum $(k_i\omega_i)$ étant absorbé, un quantum $(k_f\omega_f)$ étant réémis, est

$$(4)\qquad W_d(k_i, k_f) = \frac{N}{\hbar^2} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \langle n_i - 1 \,|\, \varepsilon_\lambda(0) \,|\, n_i \rangle \langle n_i \,|\, \varepsilon^*_{\lambda'}(0) \,|\, n_i - 1 \rangle \langle n_f + 1 \,|\, \varepsilon_\mu(0) \,|\, n_f \rangle \times \langle n_f \,|\, \varepsilon^*_{\mu'}(0) \,|\, n_f + 1 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{R} \langle \psi^{\lambda\mu}(S_R, t)\,\psi^{*\lambda'\mu'}(S_0, 0) \rangle\, e^{i(kR - \omega t)}$$

avec $k = k_f - k_i$, $\omega = \omega_f - \omega_i$, $n_f = (e^{\hbar\omega_f/kT} - 1)^{-1}$.

4. *Construction d'un potentiel thermodynamique.* — On va construire un potentiel thermodynamique Φ (variables indépendantes : T et la pression) pour déterminer les corrélations spatiales (2) et (4). Plaçons notre antiferromagnétique dans un champ magnétique $H(R) = H_0 e^{-i\tau_S R}$, τ_S correspondant à une raie de surstructure dans la phase ordonnée. La densité d'aimantation M(R) prend alors la valeur $M_0 e^{-i\tau_S R}$. Appliquons la théorie des transitions de phase du second ordre de Landau au système caractérisé par M_0 et H_0 (et non pas par M et H). On a pour $H_0 = 0$ et $|q - \tau_S| \ll \tau_S$:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \Phi &= \int_V d^3R\left[\frac{1}{2}QM_0^2(R) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma} A_{\gamma\gamma}^{\alpha\beta}\frac{\partial M_0^\gamma}{\partial\alpha}\frac{\partial M_0^\gamma}{\partial\beta}\right] \\ &= \frac{1}{2V}\sum_q\sum_\gamma\left[Q + \sum_{\alpha\beta} A_{\gamma\gamma}^{\alpha\beta}(q^\alpha - \tau_S^\alpha)(q^\beta - \tau_S^\beta)\right]M^\gamma(q)\,M^\gamma(-q)\,; \\ & M(R) = \frac{1}{V}\sum_q M(q)\,e^{-iqR}\,; \end{aligned}\right.$$

$\alpha, \beta, \gamma, \eta = x, y, z$. De là, on tire pour $|q - \tau_S| \ll \tau_S$:

$$(6)\quad \langle M^\gamma(q)\,M^\eta(-p)\rangle = \delta_{\gamma\eta}\,\delta_{qp}\,\mathfrak{M}^\gamma(q, 0) = \delta_{\gamma\eta}\,\delta_{qp}\frac{V\chi T}{Q + \sum_{\alpha\beta} A_{\gamma\gamma}^{\alpha\beta}(q^\alpha - \tau_S^\alpha)(q^\beta - \tau_S^\beta)},$$

Q et $A_{\gamma\gamma}^{\alpha\beta}$ sont déterminés par des expériences de diffusion de neutrons ou par des calculs macroscopiques dont le principe est exposé par De Gennes. $Q(T_N) = 0$. *Les modes q sont rigoureusement indépendants* parce que $\langle M(R, t)\,M(R', 0)\rangle$ ne dépend que du vecteur $R - R'$. On a donc

$$(7)\quad \langle M^\gamma(q, t)\,M^\eta(-p, 0)\rangle = \delta_{\gamma\eta}\,\delta_{qp}\,\mathfrak{M}^\gamma(q, t) = \delta_{\gamma\eta}\,\delta_{qp}\,\mathfrak{M}^\gamma(q, 0)\,r_q^\gamma(t),$$

où $r_q^\gamma(t)$ tend vers zéro avec un temps de relaxation $t^\gamma(q)$ qui peut être déterminé par diffusion inélastique de neutrons pour $|q - \tau_S| \ll \tau_S$.

5. *Évaluation des corrélations.* — Il nous faut des corrélations du type

$$(8)\quad \begin{aligned} C_{nm}^M(k, t) &= \sum_R \langle [M^{\alpha_1}(R, t)\ldots M^{\alpha_{2n}}(R, t) - \langle M^{\alpha_1}\ldots M^{\alpha_{2n}}\rangle] \\ &\qquad\times [M^{\beta_1}(0, 0)\ldots M^{\beta_{2m}}(0, 0) - \langle M^{\beta_1}\ldots M^{\beta_{2m}}\rangle]\rangle e^{ikR} \\ &= \frac{N}{V^{2n+2m}}\sum_{\substack{q_1,\ldots,q_{2n-1}\\ p_1,\ldots,p_{2m}}} \langle M^{\alpha_1}(q_1, t)\ldots M^{\alpha_{2n-1}}(q_{2n-1}, t) \\ &\qquad\times M^{\alpha_{2n}}(k - q_1 - \ldots - q_{2n-1}, t)\,M^{\beta_1}(p_1, 0)\ldots M^{\beta_{2m}}(p_{2m}, 0)\rangle \\ &\qquad - \Sigma\langle M^{\alpha_1}(q_1, t)\ldots M^{\alpha_{2n-1}}(q_{2n-1}, t)\,M^{\alpha_{2n}}(k - q_1 - \ldots - q_{2n-1}, t\rangle \\ &\qquad\times\langle M^{\beta_1}(p_1, 0)\ldots M^{\beta_{2m}}(p_{2m}, 0)\rangle. \end{aligned}$$

Les termes à droite de (8) sont égaux à la somme des produits (7) obtenus en associant entre eux deux à deux et de toutes les façons possibles les modes q et p figurant dans (8), les termes ne contenant que des

$\mathfrak{M}(q, 0)$ et aucun $\mathfrak{M}(q, t)$ étant exclus, d'où finalement

$$(9)\quad C^{M}_{nm}(k, t) = \frac{N}{V^{n+m-1}} \frac{1}{(2\pi)^{3(n+m-1)}} \Sigma' \int \cdots \int d^3q_1 \ldots d^3q_{n+m-2l}\,\mathfrak{M}^{\gamma_1}(q_1, 0)\ldots$$
$$\times\, \mathfrak{M}^{\gamma_{n+m-2l}}(q_{n+m-2l}, 0) \int \cdots \int d^3p_1 \ldots d^3p_{2l-1}\,\mathfrak{M}^{\gamma_{l1}}(p_1, t)\ldots$$
$$\times\, \mathfrak{M}^{\gamma_{2l-1}}(p_{2l-1}, t)\,\mathfrak{M}^{\gamma_{2l}}(k - p_1 - \ldots - p_{2l-1}, t) \qquad (l \neq 0).$$

Σ' signifie la somme sur toutes les associations des q et p possibles permises. Si φ et ψ dans (1) sont quadratiques en S, il vient

$$(10)\quad C^{M}_{11}(k, t) = \sum_{R} \langle [M^{\alpha_1}(R, t)\,M^{\alpha_2}(R, t) - \langle M^{\alpha_1}M^{\alpha_2}\rangle]$$
$$\times\, [M^{\beta_1}(0, 0)\,M^{\beta_2}(0, 0) - \langle M^{\beta_1}M^{\beta_2}\rangle]\rangle\, e^{ikR}$$
$$= \frac{N}{V^3}\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q\,\mathfrak{M}^{\alpha_1}(q, t)\,\mathfrak{M}^{\alpha_2}(k - q, t)\,[\delta_{\alpha_1\beta_1}\delta_{\alpha_2\beta_2} + \delta_{\alpha_1\beta_2}\delta_{\alpha_2\beta_1}].$$

On doit passer des corrélations des $M(q)$ aux corrélations des $S(q)$ dans (2) et (4) avec prudence puisque la longueur de M, variable macroscopique, est dans (5) arbitraire alors que $\Sigma S_{\alpha}^2 = S(S + 1)$. Soit C^{S}_{nm} l'expression qu'on obtiendrait en remplaçant tous les M figurant dans (8) par les S correspondants. (9) fournit la valeur correcte de C^{S}_{nm} pour $S \gg 1$ et pour $\alpha_1 = \ldots = \alpha_{2n} = \beta_1 = \ldots = \beta_{2m}$. A partir de là et de $\Sigma S_{\alpha}^2 = S(S+1)$, on peut trouver des résultats corrects pour d'autres corrélations des S. On montre que

$$(11)\qquad \frac{C^{S}_{nm}(k, 0)}{C^{S}_{11}(k, 0)} = \left(\frac{S(S+1)}{3}\right)^{n+m-2} f(n+m).$$

$f(n + m)$ est de l'ordre du nombre de termes de la somme Σ' dans (9). Les termes de degré supérieur à deux en S pouvant figurer dans φ et ψ ne contribuent donc pas sensiblement à l'atténuation magnétique critique des phonons pourvu que le rapport de leurs coefficients numériques à ceux des termes quadratiques soit nettement inférieur à $(C^{S}_{nm}/C^{S}_{11})^{1/2}$.

6. *Directions critiques.* — On montre, à l'aide de (9), que

$$(12)\qquad \frac{\partial C^{M}_{nm}(k = 0, 0)}{\partial k_{\alpha}} = 0$$

pourvu que T soit très proche de T_N. Pour que $k = 0$ soit un maximum de C^{M}_{nm}, il faut d'après (6) que la forme quadratique $\Sigma A^{\alpha\beta}_{..} X^{\alpha} X^{\beta}$ soit définie positive, ce qui est nécessaire pour que seule $M(q) = 0$ rende Φ minimale dans (5). Par contre, il n'y a pas de maximum de C^{M}_{nm} pour $k = \tau_S$. Plus généralement, quel que soit $S > 1/2$, $\langle \varphi(S_R, 0)\,\varphi(S_0, 0)\rangle$ et $\langle \psi(S_R, 0)\,\psi(S_0, 0)\rangle$ étant des fonctions paires de S, sont positives; elles décroissent de façon monotone lorsque R croît. Les corrélations dans (2) et (4) ont donc un maximum pour $k = 0$. Ainsi, *en l'absence de champ magnétique et pour* $S > 1/2$, $k = 0$ *constitue une direction critique pour l'absorption et la diffusion magnétiques des phonons*, $k = \tau_S$ *n'en constitue pas* ce qui est à l'opposé des faits connus sur la diffusion de neutrons. Les fréquences des ultrasons dans les expériences d'atténuation

dans MnF_2 étaient inférieures à 65 Mc/s, ce qui confirme notre résultat théorique, compte tenu de (14).

7. *Échanges d'énergie.* — Pourvu que T soit proche de T_N, la contribution principale à l'intégrale sur les p figurant dans (9) vient de la région $p_1 = p_2 = \ldots = p_{2l-1} = \tau_S$. Cette intégrale vaut donc approximativement

$$(13) \quad \int \cdots \int d^3 p_1 \ldots d^3 p_{2l-1} \mathfrak{M}^{\gamma_{11}}(p_1, 0) \ldots \mathfrak{M}^{\gamma_{12l}}(k - p_1 - \ldots - p_{2l-1}, 0)\, r_{\tau_S}^{\gamma_{11}}(t) \ldots r_{\tau_S}^{\gamma_{12l}}(t)$$

à cause de (7), elle tend vers zéro avec un temps de relaxation approximatif $[(t^{\gamma_{11}}(\tau_S))^{-1} + \ldots + (t^{\gamma_{12l}}(\tau_S))^{-1}]^{-1}$. On en déduit que le carré moyen $\delta \overline{E}^2$ des échanges d'énergie entre un phonon et les spins est de l'ordre de

$$(14) \qquad \overline{E}^2 = 4 l_0^2 \left\{ [zS(S+1)]^{-\frac{1}{2}} \varkappa (T - T_N) + 2\pi\hbar T_1^{-1} \right\}^2,$$

$2l_0$, degré en S des termes prédominants dans φ ou ψ. z, nombre de spins interagissant avec un spin donné. T_1, temps de relaxation spin-réseau à T_N. Le pic de résistivité thermique observé à $T_N = 38^\circ K$ dans CoF_2 ne peut donc être dû — si toutefois il n'y a pas décroissance sensible de la vitesse du son à 38°K — qu'à une *diffusion* critique des phonons car à T_N, seuls interviennent dans la résistivité les libres parcours moyens des phonons dont l'énergie est de l'ordre de $\varkappa T_N$, phonons qui en vertu de (14) ne peuvent pas être absorbés ($T_1 > 10^{-11}$ s).

8. *Rapport* $R(k_i)$ *de l'intensité totale diffusée à l'intensité absorbée dans une expérience d'atténuation d'ultrasons* (k_i, ω_i). — Pourvu que $k_i \ll \tau_S$, que $\omega_i\, t(\tau_S) < 1$, que T soit très proche de T_N et que les termes prédominants dans φ et ψ soient du même degré $2l_0$ en S avec des coefficients du même ordre de grandeur, on montre que

$$(15) \quad \begin{cases} R(k_i) = \dfrac{V}{(2\pi)^3} \displaystyle\int d^3 k_f \frac{W_d(k_i, k_f)}{W_a(k_i)} < \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k_f \frac{2 l_0^2 k_f^2 \varkappa T_N}{M\omega_f^2 [4 l_0^2 + (\omega_i - \omega_f)^2 t^2(\tau_S)]}, \\ R(k_i) < \dfrac{l_0^2}{\pi^2} \dfrac{\varkappa T_N}{\rho u^5 t^2(\tau_S)} \left[\Omega_0 - \dfrac{2 l_0}{t(\tau_S)} \operatorname{arc\,tg} \dfrac{\Omega_0 t(\tau_S)}{2 l_0} \right], \end{cases}$$

$\rho = M/V$; u, vitesse du son; Ω_0, fréquence de Debye. On aura donc en général $R(k_i) \ll 1$. Dans les expériences d'atténuation dans MnF_2, il s'agit par conséquent d'*absorption* magnétique critique.

9. *Variation de* $W_a(k_i)$ *en fonction de* k_i *à température constante.* — Pourvu que $k_i \ll \tau_S$, que $\omega_i\, t(\tau_S) < 1$ et que T soit très proche de T_N, on a en vertu de (2), (3) et (12)

$$(16) \qquad W_a(k_i) \sim k_i \sim \omega_i$$

dans une expérience d'atténuation ultrasonore à T constant. (16) est approximativement vérifiée dans les expériences sur MnF_2.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) NEIGHBOURS, OLIVER et STILLWELL, *Phys. Rev. Letters*, 11, 1963, p. 125.
(2) G. A. SLACK, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 43.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIQUE DES PLAMAS. — *Sur les ondes lentes susceptibles de se propager dans un guide d'onde complètement ou partiellement rempli de plasma en présence d'un champ magnétique uniforme longitudinal.* Note (*) de M. **Michel Camus**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il existe des ondes lentes au voisinage de la fréquence de plasma et de la fréquence cyclotron électroniques dans un guide d'onde circulaire complètement ou partiellement rempli d'une colonne de plasma homogène en présence d'un champ magnétique uniforme longitudinal. Les propriétés de ces ondes dépendent surtout des dimensions de la colonne de plasma et très peu de la position de la paroi métallique du guide.

On considère un guide d'onde circulaire parfaitement conducteur de rayon b, partiellement ou complètement rempli par une colonne de plasma homogène de rayon a. Entre le plasma et la paroi conductrice se trouve un diélectrique de permittivité relative K. Il existe, en outre, un champ magnétique uniforme parallèle à l'axe du guide : le plasma est donc anisotrope et de ce fait il n'existe pas dans ce dispositif d'ondes purement T. E. ou purement T. M.

Pour étudier la propagation dans ce guide à plasma d'une onde de la forme : $\exp j(\omega t-\beta z)$, Oz étant l'axe du guide, on suppose seulement que le plasma satisfait l'approximation d'Appleton-Hartree sans collisions et que les amplitudes des variations provoquées par le passage de l'onde sont suffisamment petites pour qu'on puisse négliger le produit de deux d'entre elles (linéarisation des équations).

Dans ces conditions, un traitement mathématique rigoureux conduit à l'équation de dispersion suivante pour les modes à symétrie de révolution :

$$A_1\frac{F_0(T_1a)-f_{0\rho}(ta)}{\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)F_0(T_1a)-K.g_{0\rho}(ta)}=A_2\frac{F_0(T_2a)-f_{0\rho}(ta)}{\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)F_0(T_2a)-K.g_{0\rho}(ta)},$$

avec

$$\left\{\begin{aligned}A_1&=1-\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}+\sqrt{\left(1-\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}\right)^2+4\,\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}\cdot\frac{\omega^2-\omega_p^2}{\omega_c^2}},\\ A_2&=1-\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}-\sqrt{\left(1-\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}\right)^2+4\,\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}\cdot\frac{\omega^2-\omega}{\omega_c^2}};\end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned}T_{1,2}^2&=\frac{\omega_p^2}{c^2}\left\{\frac{\omega^2}{\omega_p^2}-1+\frac{\omega_p^2}{\omega_p^2+\omega_c^2-\omega^2}\left[\frac{\omega_c^2}{2\omega_p^2}A_{1,2}+\frac{\beta^2c^2}{\omega^2}\cdot\frac{(\omega^2-\omega_p^2)(\omega^2-\omega_c^2)}{\omega_p^4}\right]\right\},\\ t^2&=\beta^2-K\cdot\frac{\omega^2}{c^2};\end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned}F_0(u)&=\frac{1}{u}\cdot\frac{J_1(u)}{J_0(u)},\\ f_{0\rho}(u)&=\frac{1}{u}\cdot\frac{I_1(u)K_1(\rho u)-I_1(\rho u)K_1(u)}{I_0(u)K_1(\rho u)+I_1(\rho u)K_0(u)}\qquad\left(\rho=\frac{b}{a}\geq 1\right).\\ g_{0\rho}(u)&=\frac{1}{u}\cdot\frac{I_1(u)K_0(\rho u)+I_0(\rho u)K_1(u)}{I_0(u)K_0(\rho u)-I_0(\rho u)K_0(u)}\end{aligned}\right.$$

Cette équation se simplifie dans les cas extrêmes :

$\rho = b/a = 1$ (guide complètement rempli de plasma),

$$A_1 . F_0(T_1 a) = A_2 . F_0(T_2 a),$$

ρ infiniment grand (colonne de plasma dans un diélectrique infiniment large) :

$$A_1 \frac{F_0(T_1 a) + \frac{1}{ta}\frac{K_1(ta)}{K_0(ta)}}{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) F_0(T_1 a) + \frac{K}{ta} \cdot \frac{K_1(ta)}{K_0(ta)}} = (\text{id.})_2.$$

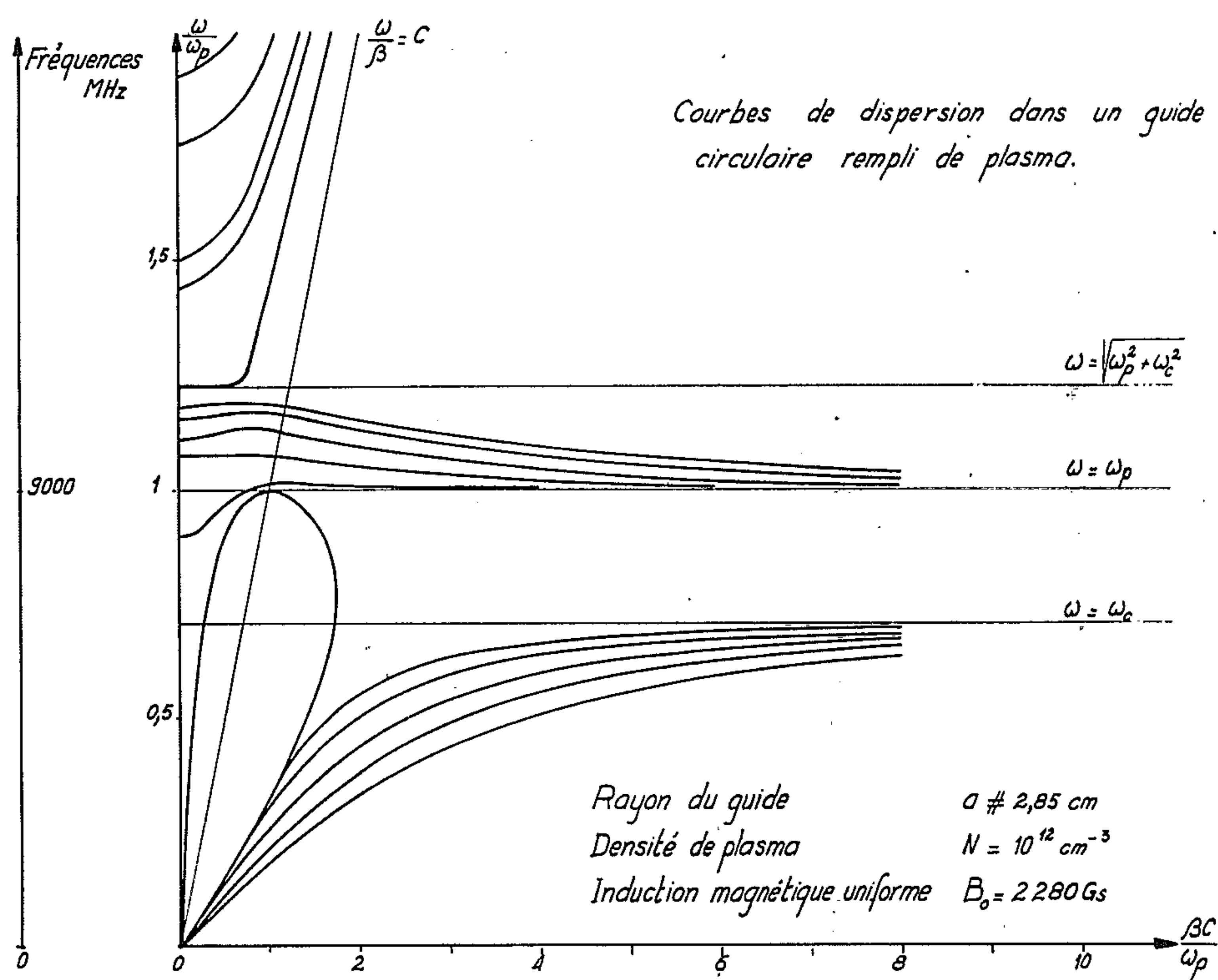


Fig. 1.

Dans ce dernier cas, les seules ondes qu'on considère sont celles pour lesquelles aucune énergie électromagnétique n'est rayonnée transversalement dans le diélectrique. La constante de propagation transversale t dans le diélectrique est réelle, donc $\beta^2 > K(\omega^2/c^2)$. De telles ondes se propagent dans la colonne de plasma avec une vitesse de phase inférieure à la vitesse de la lumière dans le diélectrique : ce sont des ondes lentes.

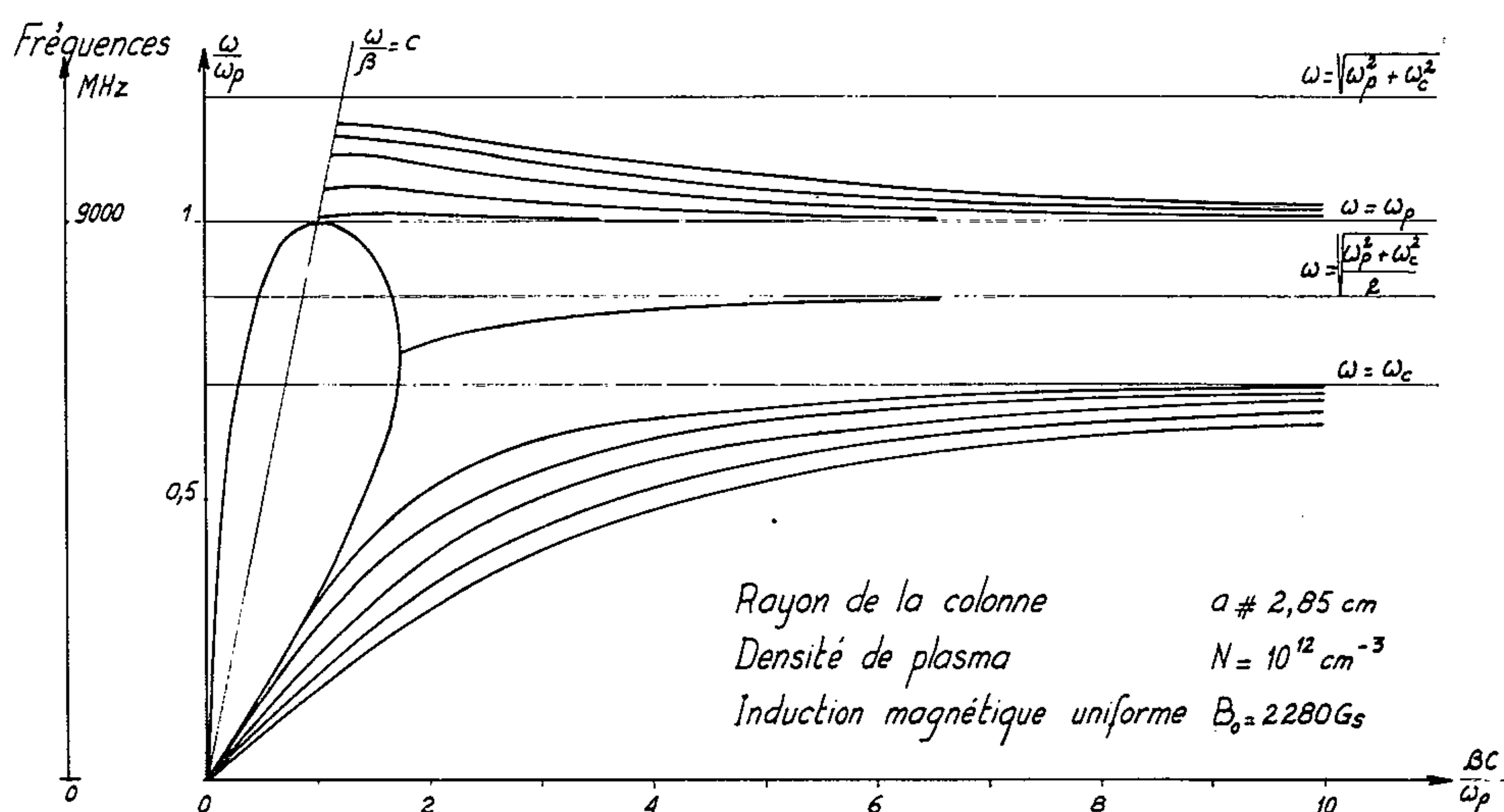
Quelle que soit la valeur de ρ, l'équation de dispersion montre que des ondes très lentes peuvent se propager dans le guide à plasma avec une pulsation voisine de ω_p ou ω_c. Dans le cas du guide partiellement

plein ($\rho \neq 1$) il existe en outre une onde lente de surface se propageant à la surface de séparation, plasma-diélectrique.

Ces résultats sont visibles sur les courbes de dispersion ci-dessous qui sont les résultats de calculs effectués sur ordinateur électronique ([1]). Elles sont tracées dans le système d'axes de coordonnées réduites

$$\left(\frac{\beta c}{\omega_p}; \frac{\omega}{\omega_p}\right).$$

Ces deux réseaux de courbes correspondent l'un à un guide plein (*fig.* 1), l'autre à une colonne de plasma de même rayon dans du vide (*fig.* 2), ω_p et ω_c étant les mêmes dans les deux cas.



Courbes de dispersion d'une colonne de plasma dans le vide
Fig. 2.

On observe que les branches de courbes correspondant aux ondes lentes au voisinage de ω_p et ω_c sont sensiblement identiques. D'une manière générale, pour une colonne de plasma donnée, les propriétés des ondes lentes qui s'y propagent sont très peu affectées par la présence de la paroi métallique du guide, quel que soit ρ.

On peut donner de ce phénomène l'explication suivante :

Considérons le système constitué par un plasma (homogène et anisotrope) et un diélectrique séparés par un plan parallèle au champ magnétique uniforme $\vec{H}_0$.

Une onde plane homogène monochromatique incidente du côté du plasma et dont le plan d'incidence est parallèle à $\vec{H}_0$ (*fig.* 3) donne naissance à une onde plane réfractée dans le diélectrique et à deux ondes planes réfléchies. La première (« normale ») est homogène et fait un angle de

réflexion égal à l'angle d'incidence. La seconde peut être, soit homogène faisant un angle de réflexion différent de l'angle d'incidence, soit de surface c'est-à-dire correspondant à une décroissance exponentielle des champs suivant la normale au plan.

Dans le cas d'une onde à incidence rasante, ayant une constante de propagation longitudinale β_L suivant $\vec{H}_0$ infiniment grande et une pulsation voisine de ω_p ou ω_c, l'onde réfractée et la deuxième onde réfléchie ont des amplitudes très inférieures à celle de l'onde incidente. Pratiquement,

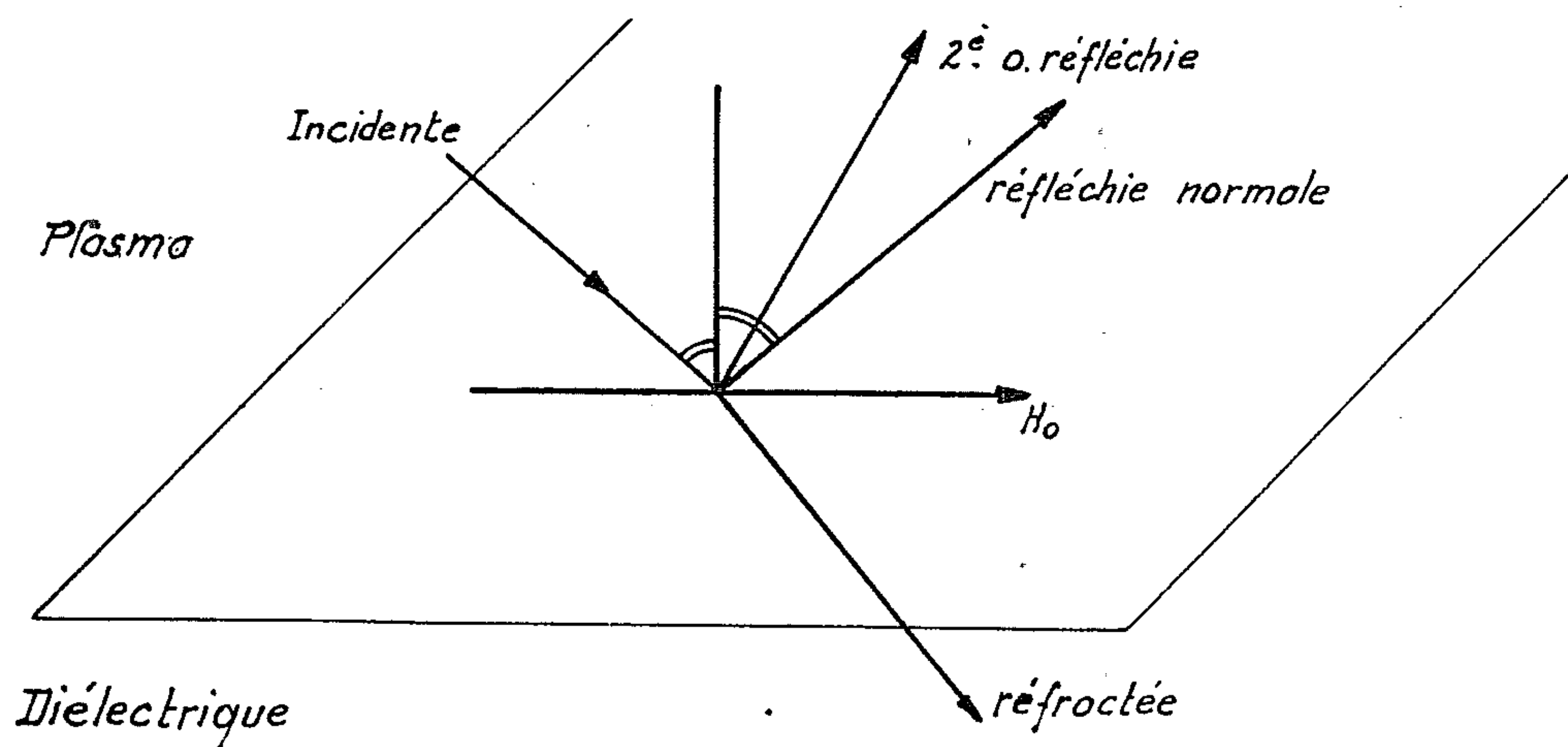


Fig. 3.

on peut considérer qu'il ne reste que l'onde réfléchie normale, qui se superpose à l'onde incidente pour donner une onde stationnaire suivant la normale au plan, mais progressive dans la direction de $\vec{H}_0$, et à vitesse de phase dans cette direction très inférieure à la vitesse de la lumière (onde lente). Étant donné que le champ électromagnétique dans le diélectrique décroît exponentiellement à partir de la surface de séparation plasma-diélectrique, la réflexion sera peu affectée si l'on place n'importe où dans le diélectrique, une paroi métallique.

(*) Séance du 8 juin 1964.
(1) Au C. N. E. T., sur contrat de la D. G. R. S. T.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Département P. D. T., Issy-les-Moulineaux, Seine.)

OPTIQUE. — *Influence de la largeur de la bande passante d'un monochromateur sur la forme expérimentale d'une courbe d'absorption.* Note (*) de MM. **Alain Boyrivent** et **François Gaume**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous étudions l'influence de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ de la bande passante du monochromateur d'un spectrophotomètre sur la fidélité de reproduction d'une raie d'absorption unique, de largeur à mi-hauteur $\delta\lambda$. Les résultats montrent une reproduction satisfaisante, tant que $\Delta\lambda$ est inférieur à $\delta\lambda/4$, mais les erreurs systématiques augmentent très rapidement ensuite, et deviendraient inadmissibles pour les grandes valeurs de $\Delta\lambda$.

Le calcul mathématique des corrections nécessaires pour compenser l'erreur produite par la largeur finie des fentes a principalement été effectué par Hardy et Young [1] dans le cas le plus général, par Wilson et Wells [2], Dennison [3], Nielson, Thornton et Dale [4] pour l'infrarouge.

Ce problème intervient lorsqu'on veut étudier une raie d'absorption, résoudre une bande en ses composantes, ou lorsqu'on désire en déduire par le calcul les variations anomales de l'indice de réfraction [5]. Nous supposerons, pour simplifier au maximum, que l'étroite région spectrale considérée comprenne en absorption une seule raie de singulet ou l'une des composantes d'un multiplet, les autres étant assez éloignées pour qu'on puisse en négliger l'influence.

On sait que le facteur de transmission monochromatique τ_λ d'une lame d'épaisseur l recevant un flux Φ_0 et transmettant un flux Φ est

$$\tau_\lambda = \frac{\Phi}{\Phi_0} = e^{-Kl},$$

où le coefficient d'absorption $K = 4\pi\chi/\lambda$, χ étant l'indice d'extinction. On sait également que la bande passante d'un monochromateur à prisme ou à réseau a la forme d'un triangle isoscèle si les fentes d'entrée et de sortie ont des largeurs égales et suffisantes pour qu'on puisse négliger la diffraction, tandis que la bande passante est représentée par une fonction d'Airy pour le monochromateur interférentiel. Dans le cas du réseau, comme dans celui de l'interféromètre, un prémonochromateur à faible résolvance permet éventuellement d'éviter l'empiètement des ordres.

Étudions la variation de la transmission monochromatique τ_λ de l'ensemble formé par un monochromateur à prisme et une substance absorbante. τ_λ est le produit de la courbe de transmission monochromatique théorique $f(\lambda)$ du corps absorbant par la fonction d'appareil $g(\lambda - \lambda_i)$, qui représente la bande passante triangulaire du monochromateur

$$\tau_\lambda = f(\lambda)\, g(\lambda - \lambda_i).$$

Soient λ_i l'abscisse du sommet de $g(\lambda-\lambda_i)$, $\Delta\lambda$ sa largeur à mi-hauteur et $\delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption; τ_λ dépend évidemment de λ et λ_i. On constate que, loin de la région d'absorption, la transmission monochromatique τ_λ de l'ensemble a une forme triangulaire, mais qu'elle se déforme de plus en plus à mesure qu'on s'approche du maximum d'absorption et que, surtout, la bande passante du monochromateur s'élargit. La figure 1 donne deux exemples pour $\Delta\lambda = \delta\lambda$ et $\Delta\lambda = 2\delta\lambda$.

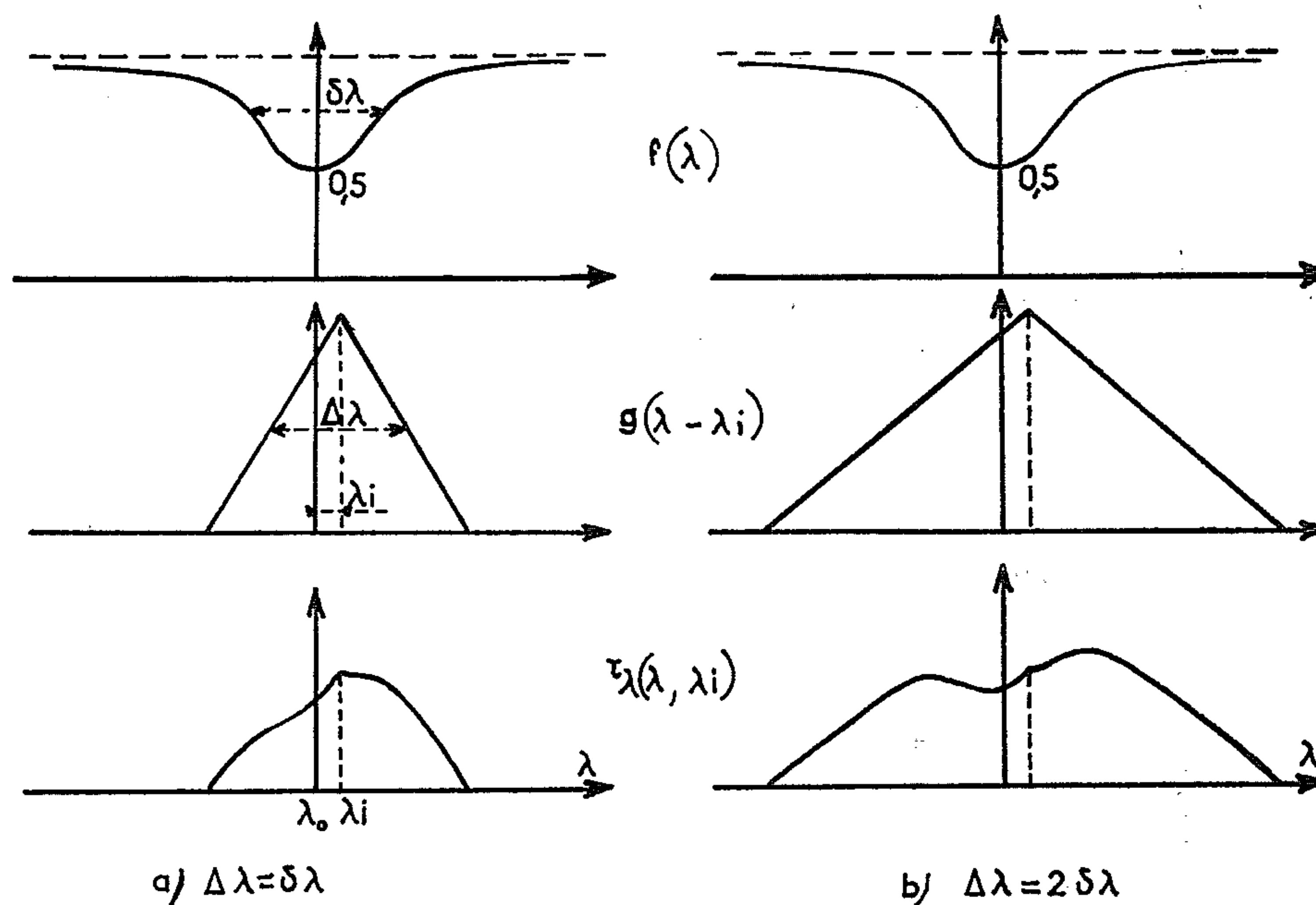


Fig. 1.

Si nous supposons que la source émette un flux de densité spectrale constante dans l'étroit domaine de longueur d'onde considéré, le flux transmis pour un λ_i donné est

$$\int_{\lambda_i-\Delta\lambda}^{\lambda_i+\Delta\lambda} f(\lambda)\, g(\lambda-\lambda_i)\, d\lambda.$$

Pour ce λ_i, sur lequel est réglé le monochromateur, la transmission globale de l'ensemble substance absorbante monochromateur s'exprime par le rapport des deux intégrales définies

$$\tau = \frac{\displaystyle\int_{\lambda_i-\Delta\lambda}^{\lambda_i+\Delta\lambda} f(\lambda)\, g(\lambda-\lambda_i)\, d\lambda}{\displaystyle\int_{\lambda_i-\Delta\lambda}^{\lambda_i+\Delta\lambda} g(\lambda-\lambda_i)\, d\lambda}.$$

En calculant pour différentes valeurs de $\Delta\lambda$, et pour chaque λ_i, la transmission globale τ nous pouvons tracer les courbes de transmission

globale correspondantes, c'est-à-dire celles qui seraient obtenues expérimentalement par un spectrophotomètre de largeur de bande passante $\Delta\lambda$. La figure 2 montre que la transmission globale au centre τ_0 (correspondant à $\lambda_i = \lambda_0$) croît ainsi que la largeur à mi-hauteur à mesure que

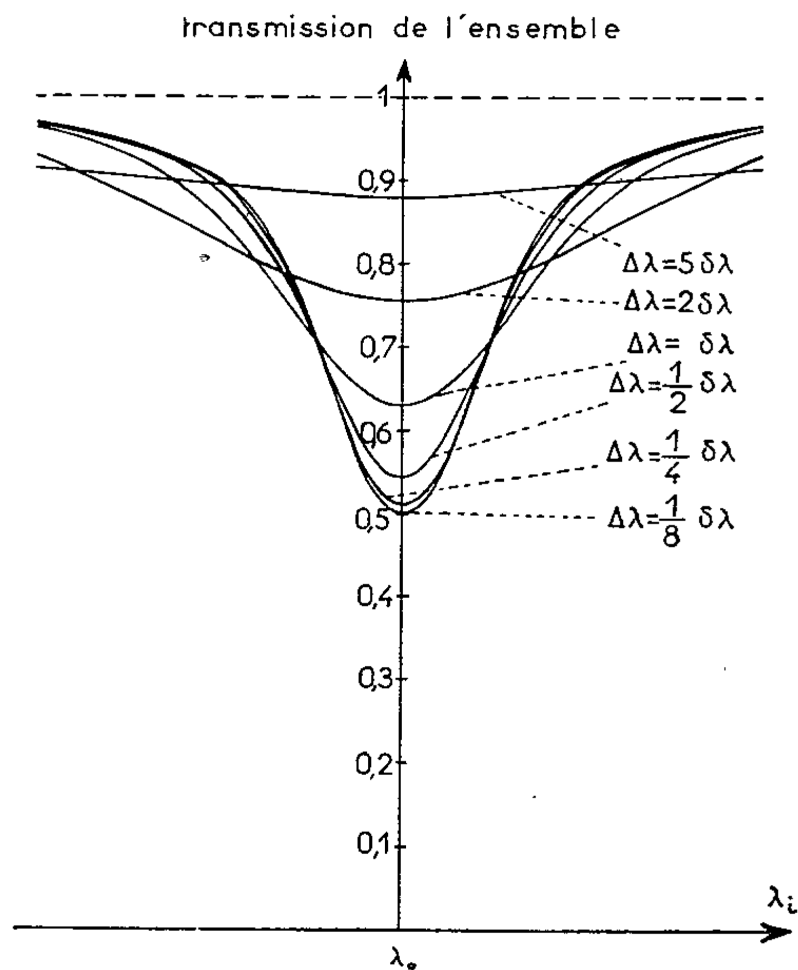


Fig. 2.

la valeur de $\Delta\lambda$ augmente. Le tableau suivant donne les résultats à partir d'une courbe théorique d'absorption de largeur $\delta\lambda$ à mi-hauteur et de transmission monochromatique 0,5 au centre.

$\Delta\lambda$.	$\frac{\delta\lambda}{8}$.	$\frac{\delta\lambda}{4}$.	$\frac{\delta\lambda}{2}$.	$\delta\lambda$.	$2\,\delta\lambda$.	$5\,\delta\lambda$.
Transmission au centre τ_0..........	0.5	0,51	0,55	0,63	0,75	0,88
Erreur sur τ_0.....................	0/100	2/100	10/100	26/100	50/100	76/100
Largeur à mi-hauteur en $\delta\lambda$........	1	1,04	1,18	1,58	2,65	6
Erreur sur la largeur à mi-hauteur..	0/100	4/100	18/100	58/100	165/100	500/100

On voit donc que, si l'on veut tracer avec fidélité, au moyen d'un spectrophotomètre, la courbe de transmission d'une substance dans une région d'absorption, la tolérance sur la largeur de bande passante du monochromateur est très faible, et il paraît indispensable de tenir compte de ce facteur.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) HARDY et YOUNG, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 265.
(2) WILSON et WELLS, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 578.
(3) DENNISON, *Phys. Rev.*, 31, 1928, p. 503.
(4) NIELSEN, THORNTON et DALE, *Rev. Mod. Phys.*, 16, 1944, p. 307.
(5) ALAMICHEL, ASSOUS et LEGAY, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 495.

OPTIQUE. — *Diffusion par des surfaces imparfaitement planes.*

Note (*) de M. **James Pavageau**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie d'abord la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un réseau diélectrique à profil sinusoïdal, dont l'amplitude est faible par rapport à la longueur d'onde. Considérant ensuite une surface approximativement plane, qui peut être représentée comme une superposition de tels réseaux, on en déduit une loi de diffusion.

Dans une Note récente ([1]), nous avons mis en équations, d'une manière générale, le problème de la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un réseau diélectrique à profil sinusoïdal $z = h\cos(\mu x + \nu y)$, dont les sillons possèdent une orientation quelconque par rapport au plan d'incidence zOx. Mais nous n'en avions exposé une solution que dans le cas où le pas du réseau est très inférieur à la longueur d'onde. Nous nous proposons ici de donner une solution plus générale, valable quel que soit le pas du réseau, en supposant seulement que l'amplitude du profil sinusoïdal reste petite par rapport à la longueur d'onde et sa pente maximale modérée.

Nous conservons les notations de ([1]), où l'on trouvera également les équations générales et le principe de leur résolution. Rappelons seulement que l'onde plane incidente

$$\vec{\mathcal{E}}^i = \vec{E}^i e^{-jk(x\sin i - z\cos i)}$$

donne naissance à des spectres d'ondes planes;

$$\vec{\mathcal{E}} = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \vec{E}_p e^{-jk(\alpha_p x + \beta_p y + \gamma_p z)} \qquad (p \text{ entier}),$$

avec :

$$(1) \quad \alpha_p = \sin i + p\frac{\mu}{k}, \qquad \beta_p = p\frac{\nu}{k}, \qquad \gamma_p^r = \sqrt{1 - \alpha_p^2 - \beta_p^2}, \qquad \gamma_p^t = -\sqrt{n^2 - \alpha_p^2 - \beta_p^2},$$

les indices r et t servant à distinguer ce qui se rapporte à la diffraction dans le vide ($z > 0$) et dans le diélectrique ($z < 0$). On note $u_0 = \cos i$, $\nu_0 = \sqrt{n^2 - \sin^2 i}$. On désigne par $E_{0\perp}$ les composantes des champs réfléchi ou réfracté, normales au plan d'incidence, par $E_{0\parallel}^r$ et $E_{0\parallel}^t$ leurs composantes parallèles au plan d'incidence estimées suivant les vecteurs unitaires $(-u_0, 0, \sin i)$ et $[\nu_0/n, 0, (\sin i)/n]$.

1. *Champ électrique incident normal au plan d'incidence.* — Les champs réfléchi, réfracté et diffractés dans le premier ordre ($s = \pm 1$) sont

respectivement

$$
(2)\quad \left\{
\begin{aligned}
E'^{r}_{0\perp} &= E^{i}\frac{u_0-v_0}{u_0+v_0}\left[1-k^2h^2u_0v_0\left(1-\frac{n^2-1}{2v_0}\sum_{s=\pm1}\frac{\alpha_s^2-\gamma^r_{1s}\gamma^l_{1s}}{n^2\gamma^2_{1s}-\gamma^l_{1s}}\right)\right],\\
E'^{r}_{0\parallel} &= E^{i}\frac{k\nu h^2}{2}\,\frac{u_0-v_0}{n^2u_0+v_0}\,u_0\sum_{s=\pm1}s\,\frac{\gamma^l_{1s}-\gamma^r_{1s}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}\left[v_0\alpha_s(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1s})+n^2\sin i\right],\\
E'^{l}_{0\perp} &= E^{i}\frac{2u_0}{u_0+v_0}\left\{1+\frac{k^2h^2}{4}(u_0-v_0)^2\left[1-(u_0+v_0)\sum_{s=\pm1}\frac{\alpha_s^2-\gamma^r_{1s}\gamma^l_{1s}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}\right]\right\},\\
E'^{l}_{0\parallel} &= E^{i}\frac{k\nu h^2}{2}\,\frac{u_0-v_0}{n^2u_0+v_0}\,nu_0\sum_{s=\pm1}s\,\frac{\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}\left[u_0\alpha_s(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1r})-\sin i\right];\\
&E'^{r}_{s,x} = E'^{l}_{s,x} = E^{i}js\nu h\,u_0(v_0-u_0)\,\frac{\alpha_s}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&E'^{r}_{s,y} = E'^{l}_{s,y} = E^{i}jkh\,u_0(v_0-u_0)\,\frac{\gamma^r_{1s}\gamma^l_{1s}-\alpha_s^2}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&E'^{r}_{s,z} = -E^{i}js\nu h\,u_0(v_0-u_0)\,\frac{\gamma^l_{1s}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&E'^{l}_{s,z} = -E^{i}js\nu h\,u_0(v_0-u_0)\,\frac{\gamma^r_{1s}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}.
\end{aligned}\right.
$$

2. *Champ magnétique normal au plan d'incidence.*

$$
(3)\quad \left\{
\begin{aligned}
H'^{r}_{0\perp} &= H^{i}\frac{n^2u_0-v_0}{n^2u_0+v_0}\\
&\quad\times\left\{1-\frac{k^2h^2}{2}\,\frac{u_0(n^2-1)}{n^4u_0^2-v_0^2}\right.\\
&\quad\quad\left.\times\left[2n^2v_0+\sum_{s=\pm1}\frac{\left\{\begin{array}{c}(n^2-1)\left[v_0^2(\gamma^r_{1s}\gamma^l_{1s}-\beta_s^2)+(\alpha_s^2+\beta_s^2)n^2\sin^2 i\right]\\ +2n^2v_0(\gamma^l_{1s}-\gamma^r_{1s})\alpha_s\sin i\end{array}\right\}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}\right]\right\},\\
H'^{l}_{0\perp} &= H^{i}\frac{2n^2u_0}{n^2u_0+v_0}\\
&\quad\times\left\{1+\frac{k^2h^2}{4}\,\frac{n^2-1}{n^2u_0+v_0}\right.\\
&\quad\quad\left.\times\left[n^2u_0-v_0+\sum_{s=\pm1}\frac{\left\{\begin{array}{c}(n^2-1)\left[u_0v_0(\gamma^r_{1s}\gamma^l_{1s}-\beta_s^2)-(\alpha_s^2+\beta_s^2)\sin^2 i\right]\\ +(n^2u_0-v_0)(\gamma^l_{1s}-\gamma^r_{1s})\alpha_s\sin i\end{array}\right\}}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}}\right]\right\},\\
H'^{r}_{0\parallel} &= \frac{H'^{l}_{0\parallel}}{n} = -H^{i}\frac{k\nu h^2}{2}\,u_0\,\frac{v_0-u_0}{n^2u_0+v_0}\sum_{s=\pm1}s\,\frac{v_0\alpha_s(n^2-1)+(\gamma^l_{1s}-\gamma^r_{1s})n^2\sin^2 i}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}};\\
&H'^{r}_{s,x} = H'^{l}_{s,x} = H^{i}js\nu h\,\frac{u_0(n^2-1)}{n^2u_0+v_0}\,\frac{v_0\alpha_s(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1s})+n^2\sin i}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&H^{2}_{s,y} = -H^{i}jkh\,\frac{u_0(n^2-1)}{n^2u_0+v_0}\,\frac{v_0\left[\gamma^l_{1s}-\beta_s^2(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1s})\right]+n^2\alpha_s\sin i}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&H'^{l}_{s,y} = -H^{i}jkh\,\frac{u_0(n^2-1)}{n^2u_0+v_0}\,\frac{v_0\left[n^2\gamma^r_{1s}-\beta_s^2(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1s})\right]+n^2\alpha_s\sin i}{n^2\gamma^r_{1s}-\gamma^l_{1s}},\\
&H'^{r}_{s,z} = H'^{l}_{s,z} = H^{i}js\nu h\,\frac{u_0v_0}{n^2u_0+v_0}\,(\gamma^r_{1s}+\gamma^l_{1s}).
\end{aligned}\right.
$$

Introduisons maintenant l'hypothèse supplémentaire d'un pas du réseau très supérieur à la longueur d'onde. Les directions de diffraction restent voisines des directions de réflexion et de réfraction, de sorte que :

$$\alpha_s \simeq \sin i, \qquad \beta_s \simeq 0, \qquad \gamma_s^r \simeq u_0, \qquad \gamma_s^t \simeq -v_0.$$

Les expressions (2) et (3) se simplifient considérablement et prennent les formes approchées :

$$(4)\quad \begin{cases} E_{0\perp}^r = E^i \dfrac{u_0 - v_0}{u_0 + v_0}(1 - k^2 h^2 u_0^2), \qquad E_{0\perp}^t = E^i \dfrac{2u_0}{u_0 + v_0}\left[1 - \dfrac{k^2 h^2}{4}(u_0 - v_0)^2\right]; \\ E_{sy}^r = E_{sy}^t = E^i jkh u_0 \dfrac{u_0 - v_0}{u_0 + v_0}. \end{cases}$$

$$(5)\quad \begin{cases} H_{0\perp}^r = H^i \dfrac{n^2 u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0}(1 - k^2 h^2 u_0^2), \qquad H_{0\perp}^t = H^i \dfrac{2n^2 u_0}{n^2 u_0 + v_0}\left[1 - \dfrac{k^2 h^2}{4}(u_0 - v_0)^2\right]; \\ H_{sy}^r = H^i jkh u_0 \dfrac{n^2 u_0 - v_0}{n^2 u_0 + v_0}, \qquad H_{sy}^t = H^i jkh \dfrac{n^2 u_0}{n^2 u_0 + v_0}(u_0 - v_0), \end{cases}$$

les autres composantes étant négligeables, ce qui signifie que la dépolarisation reste faible.

Des formules (4) et (5), on tire aisément les facteurs de réflexion ρ et de transmission τ du dioptre, et leur écart relatif par rapport à ceux, ρ_0 et τ_0, d'un dioptre parfaitement plan, de même indice :

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -k^2 h^2 u_0^2, \qquad \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = -\frac{k^2 h^2}{4}(u_0 - v_0)^2$$

identiques dans les deux cas de polarisation.

Les deux cas de polarisation ne se différencient pas davantage en ce qui concerne la diffraction à condition de considérer les champs diffractés réduits D_s^r, D_s^t : rapport des champs diffractés aux champs correspondants réfléchis ou réfractés par un dioptre plan,

$$(6)\qquad D_s^r = jkhu_0, \qquad D_s^t = -j\frac{kh}{2}(v_0 - u_0).$$

Sous cette forme, il apparaît immédiatement que le principe de conservation de l'énergie est respecté, que l'énergie diffractée par réflexion se trouve prélevée sur l'onde réfléchie, et l'énergie diffractée par transmission sur le faisceau réfracté. Ceci justifie, *a posteriori*, le fait d'avoir négligé les champs diffractés dans les ordres supérieurs à 1. Nous avons cependant calculé les champs du second ordre, afin de mieux estimer les approximations adoptées et nous avons trouvé, dans le cas où le champ électrique est normal au plan d'incidence :

$$E_{2sy}^r = -E^i \frac{k^2 h^2}{2} u_0^2 \frac{u_0 - v_0}{u_0 + v_0}, \qquad E_{2sy}^t = -E^i \frac{k^2 h^2}{4} \frac{u_0}{u_0 + v_0}(u_0 - v_0)^2$$

de l'ordre de grandeur de $k^2 h^2$, par conséquent nettement inférieurs aux champs diffractés dans le premier ordre.

Appliquons ces résultats à l'étude de la diffusion par une surface approximativement plane, mais imparfaitement polie, et admettons qu'elle soit représentable par une intégrale de Fourier :

$$z(x, y) = \int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} h(\mu, \nu)\cos[\mu x + \nu y - \psi(\mu, \nu)]\, d\mu\, d\nu,$$

où ne figurent que des périodes spatiales grandes par rapport à la longueur d'onde. Du caractère linéaire des approximations adoptées ici, il résulte une indépendance des champs diffractés dans le premier ordre par les différentes fréquences spatiales. La diffusion dans une direction caractérisée par les cosinus directeurs α, β dans le vide et α/n, β/n dans le diélectrique est due à la diffraction dans le $p^{\text{ième}}$ ordre par des fréquences spatiales déterminées par les relations (1). Si $h(\mu, \nu)$ reste petit par rapport à la longueur d'onde et ne présente pas de variations très rapides, nous pouvons négliger la diffraction dans les spectres d'ordre supérieur à 1. Dans ces conditions, les champs diffusés réduits s'obtiennent à partir des expressions (6), à un facteur $\exp js\psi(\mu, \nu)$ près, avec $s = 1$ si $\alpha > \sin i$, -1 si $\alpha < \sin i$, facteur introduit par le changement de $\cos(\mu x + \nu y)$ en $\cos[\mu x + \nu y - \psi(\mu, \nu)]$ dans l'équation du profil sinusoïdal,

$$D^r(\alpha, \beta) = jkh[k|\alpha - \sin i|, k\beta]\, u_0\, e^{js\psi}[k|\alpha - \sin i|, k\beta]$$

$$D^t\left(\frac{\alpha}{n}, \frac{\beta}{n}\right) = -j\frac{k}{2}h[k|\alpha - \sin i|, k\beta]\,(v_0 - u_0)\, e^{js\psi}[k|\alpha - \sin i|, k\beta]$$

Quant aux facteurs de réflexion et de transmission, ils présentent, par rapport à ceux d'un dioptre plan, les écarts :

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = -2k^2\overline{z^2}u_0^2, \qquad \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = -\frac{k^2}{2}\overline{z^2}(u_0 - v_0)^2.$$

L'expérience a vérifié convenablement ces lois pour des surfaces affectées seulement de défauts de basse fréquence spaciale. Signalons cependant des écarts sensibles au voisinage de l'incidence brewsterienne ce qui ne saurait nous étonner étant donné que les développements (4) et (5) sont de première approximation donc analogues à ce que donnerait une théorie scalaire.

Il résulte de cette étude que la mesure des facteurs de réflexion et de transmission permet l'estimation du carré moyen $\overline{z^2}$ des défauts de planéité et que la mesure des intensités diffusées fournit $h(\mu, \nu)$, donc le spectre, en fréquences spatiales, de ces défauts.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) J. Pavageau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3449.

(*Centre d'Études et de Recherches mathématiques et physiques,*
B. P. n° 3855, *Beyrouth, Liban.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Les bandes satellites violettes considérées comme additions de fréquences.* Note (*) de Mlle **Yvonne Leycuras**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les bandes satellites violettes, observées à côté des raies des alcalins perturbés par des gaz étrangers, sont considérées comme l'addition d'une fréquence d'oscillation de charge à la fréquence de la raie.

Les bandes satellites violettes et rouges, observées près des raies des atomes alcalins, ont été attribuées jusqu'à présent à des transitions entre la courbe de potentiel de l'état fondamental et celle de l'état excité, la courbe de l'état excité étant supposée présenter des maximums et des minimums relatifs [1]. Les résultats quantitatifs ne sont guère satisfaisants; d'autre part, l'origine des maximums et minimums n'est pas expliquée.

Nous nous proposons de montrer que les bandes satellites violettes peuvent être considérées comme étant dues à l'addition de la fréquence ν de la raie à la fréquence d'oscillation de charge de l'atome perturbateur P, ν_p, cette fréquence ν_p correspondant à la densité de charge électronique de l'atome perturbateur au point où l'électron optique de l'atome actif se trouve le plus souvent.

On sait que, si l'on déplace un groupe d'électrons à l'intérieur d'un plasma, il s'ensuit une oscillation des électrons, de fréquence

$$\nu_p = \left(\frac{ne^2}{\pi m_e}\right)^{\frac{1}{2}} = 8{,}98\, n^{\frac{1}{2}}.10^3 \text{ c/s} \qquad (n, \text{ densité des électrons}).$$

On peut penser que, de la même façon, lorsque l'électron optique de l'atome actif A entre dans le nuage électronique de l'atome perturbateur P, il provoque un déplacement de la charge, d'où une oscillation de cette dernière.

Dans ce qui suit, nous considérons que les atomes P (généralement des atomes de gaz rares) sont constitués d'un noyau central et d'un nuage électronique, dont la densité ne dépend que de la distance σ au noyau.

Considérons maintenant les atomes actifs. Un atome excité dans l'état $n\,P^{3/2}$ a son électron optique qui se déplace sur une ellipse aplatie, ayant le noyau A à l'un de ses foyers; la fréquence d'oscillation de plasma d'intensité maximale sera celle correspondant à la position Q où l'électron optique se trouve le plus souvent (*fig.* 1).

Soit maintenant un atome dans l'état $n\,P^{1/2}$: l'électron optique se déplace sur un cercle (*fig.* 2). Dans ce cas, il n'y a pas de position privilégiée de l'électron optique; la distance d'un point M du cercle au noyau P étant très variable, il en sera de même pour la fréquence d'oscillation de charge au point M (la densité de charge de P en un point M variant à peu près exponentiellement avec la distance PM). Les fréquences d'oscil-

lation de charge, correspondant aux différents points M, s'étendront donc sur une très large bande, dégradée vers le rouge, à partir de la fréquence maximale correspondant à la position B et avec une intensité très faible puisque répartie. Il est donc difficile d'observer un satellite violet pour la composante $P^{1/2}$, tout au moins tant que la pression n'est pas très élevée [2]. Par contre, lorsqu'ils sont suffisamment loin d'un atome P, les atomes excités dans l'état $P^{3/2}$ absorbent la fréquence ν correspondant à la transition $S - P^{3/2}$, et la fréquence $\nu + \nu_p$ lorsque l'électron optique pénètre dans le nuage électronique de P; de sorte que, lorsque la pression croît, la fréquence ν tend à disparaître, pour ne plus laisser place qu'à la fréquence $\nu + \nu_p$. On observe effectivement un renversement du rapport d'intensité des composantes $P^{1/2}$ et $P^{3/2}$, lorsque la

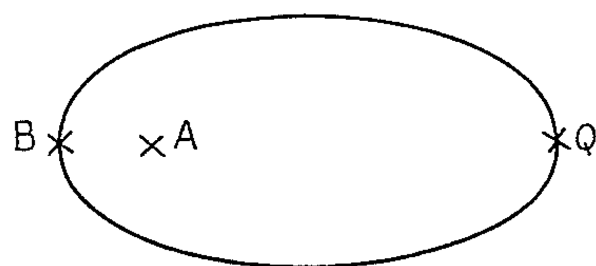


Fig. 1.

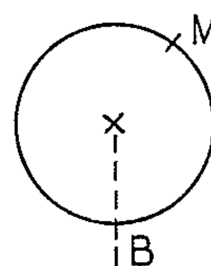


Fig. 2.

pression croît [3] et la disparition de la raie au profit du satellite dans l'absorption du mercure [4] ou du sodium [5] piégés dans l'argon solide.

Effet de la pression. — Lorsqu'on augmente la pression, la proportion d'atomes A absorbant alors qu'ils sont près du noyau P augmente, de sorte que, même si la distance minimale d'approche possible σ des deux noyaux A et P reste la même, l'intensité maximale du satellite se déplace vers le violet.

La fréquence d'oscillation de charge, qui est une fréquence d'addition, donne la position du satellite par rapport à la raie perturbée par les autres atomes.

Dès lors, par exemple, si la raie se déplace vers le rouge quand la pression croît, le satellite peut se déplacer aussi vers le rouge, bien que l'intervalle ν_p entre les deux augmente; c'est ce qu'observe J. Robin [3] pour les alcalins perturbés par l'argon, tout au moins aux pressions pas trop élevées.

Lorsque le satellite subsiste seul (sous forte densité), il ne peut être repéré que par rapport à la position ν_0 de la raie non perturbée. Dans ces conditions, il n'est plus possible de connaître la valeur expérimentale de ν_p. On peut imaginer qu'il existe des cas où la raie est déplacée vers

le rouge, d'une quantité supérieure à la valeur ν_p et qu'alors on observe le satellite vers le rouge par rapport à ν_0 : Ce serait le cas par exemple des raies de résonance du xénon dans le xénon solide ([6]) et de certaines raies du mercure dans l'isopentane à 20°K ([4]).

Effet de la température. — D'après les études sur la viscosité, le diamètre des molécules ou des atomes considérés comme des boules de billard diminue lorsque la température croît. Donc, à densité constante, la distance σ tend à diminuer lorsque la température augmente, et l'on pourrait observer un déplacement du satellite vers le violet.

Calcul de ν_p. — Si $u(r)$ représente la densité de charge radiale en unités atomiques à la distance r du noyau de (P),

$$u(r) = \sum_{n,l} 2(2l+1)\, P_N^2 \frac{nl}{r} \qquad \text{(cas d'une orbite } n,\ l \text{ complète).}$$

$P_N(nl/r)$ étant la fonction d'onde radiale normalisée, la densité électronique n en un point M situé à une distance σ du noyau P est

$$n = \frac{u(\sigma).10^{24}}{0,53.4\pi\sigma^2} \text{ électrons/cm}^3 \qquad (\sigma \text{ étant en angströms}).$$

La bande satellite résulte de l'addition de fréquences ν_p, correspondant à diverses positions de l'atome A* par rapport à P. Le maximum d'intensité de la bande dépend donc de la probabilité que possède l'atome A d'absorber un photon à la distance PA. Le calcul de la position du satellite sera donc plus facile dans le cas des fortes densités où la distance PA sera pratiquement la même pour toutes les absorptions d'un même photon.

Les calculs montrent ([2]) que les bandes satellites semblent bien être dues à l'addition de la fréquence d'oscillation de la charge électronique de l'atome perturbateur à la fréquence propre de la raie. Inversement, si l'on admet cette origine pour les satellites, la mesure de la distance ν_p satellite-raie donne la distance minimale d'approche des atomes actifs et des atomes perturbateurs, en fonction de la densité de ces derniers.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) JEFIMENKO, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 10, 1963, p. 2457-2463.

([2]) Dans une publication à paraître, nous montrons qu'effectivement, l'une des bandes violettes, associées au premier doublet du sodium piégé dans l'argon solide, coïncide à peu près avec le satellite calculé pour la composante $P^{1/2}$ et qu'il en est de même pour le second doublet.

([3]) J. ROBIN, *Thèse*, Paris, 1958.

([4]) J. Y. RONCIN et N. DAMANY-ASTOIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 835.

([5]) MC CARTY et ROBINSON, *The fourth international Symposium on free radical stabilization*, août-septembre 1959.

([6]) J. Y. RONCIN, V. CHANDRASEKHARAN et N. DAMANY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2513.

(*Laboratoire des Hautes Pressions,*
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge de cations métalliques avec six molécules d'eau de coordination.* Note (*) de M. **Yves Kermarrec**, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Nous avons étudié ces spectres sur des sels cristallisés réduits en poudre, mais ces sels étaient souvent hygroscopiques et les bandes mal résolues. Quelques sels (désignés par *) ont été étudiés en pastilles dans KBr, qui donnent des bandes mieux définies; mais cela peut avoir l'inconvénient de donner des réactions et de produire des déplacements de bandes.

Le tableau ci-dessous donne (en cm^{-1}) les nombres d'ondes σ des raies observées pour quelques cations complexes ayant donné les résultats les plus nets, ainsi qu'une appréciation de l'intensité (F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible, L, large; ép, épaulement).

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ *..........	3 600 à 2 900 (L)	1600 (F)	835 (F)	595 (F)	540 (ép)	309-302 (m) (m)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$............	3 600 à 2 900 (L)	1610 (F)	810 (F)	541 (F)	488 (m)	
$[Ni(H_2O)_6]SO_4$...........	3 440-3 260-3 180 (L)	1640 (F)	765 (F)	625 (F)	405-360 (f) (f)	
$[Co(H_2O)_6]SO_4, H_2O$.....	3 600 à 3 100 (L)	1640 (F)	–	–	364 (f)	
$[Mg(H_2O)_6]SO_4, H_2O$.....	3 600 à 3 150 (L)	1680 (m)	–	–	320 (f)	
$[Cd(H_2O)_6]SiF_6$*.........	3 430 (m)	1630 (m)	867 (f)	–	328 (f)	
$[Zn(H_2O)_6]SiF_6$*.........	3 540-3 450-3 230 (F) (F) (F)	1635 (F)	–	–	358 (m)	
$[Zn(H_2O)_6]SO_4, H_2O$.....	3 400 à 3 100 (L)	–	621 (m)	555 (m)	320 (F) (L)	
$[Fe(H_2O)_6]SiF_6$..........	3 545-3 485-3 260 (F) (F) (f)	1640 (F)	–	540 (f)	357 (m)	

Nakagawa et Shimanouchi [1] ont dénombré les modes de vibration d'un ion complexe de symétrie T_h, structure mise en évidence par diffraction de neutrons pour quelques cations du type $[Me(H_2O)_6]^{n+}$. Seuls sont actifs en infrarouge les modes du type F_u :

OH :	tension (sym.)	OH :	tension (antisym.)	H_2O :	flexion
H_2O :	tangage	H_2O :	roulis	MeO :	tension
OMeO :	flexion	OMeO :	flexion		

Par ordre de fréquences décroissantes, nous trouvons :

— Dans la région 3 800-3 000 cm^{-1}, les bandes de tension OH à des fréquences plus basses que celles de l'eau liquide, effet dû à la coordination. Lorsque le nombre de maximums est trois, celui de plus basse fréquence pourrait correspondre à une harmonique de la vibration de flexion de H_2O.

Quant à la largeur exceptionnelle des bandes de valence de l'eau, elle est vraisemblablement due à des liaisons par hydrogène avec l'anion;

— Dans la région 1650-1600 cm^{-1}, la bande de flexion de H_2O;

— Dans la région 900-600 cm^{-1} et dans la région 650-450 cm^{-1}, deux bandes que nous attribuons respectivement aux modes de tangage et de roulis de H_2O, Sartori et coll. ([2]) ayant en effet calculé que la vibration de tangage se trouvait à une fréquence supérieure à celle de roulis;

— Dans l'intervalle 500-300 cm^{-1}, une bande attribuée à la vibration de tension MeO, ce qui est en accord avec les observations par spectrographie Raman [([3]), ([4])] de la pulsation totalement symétrique de l'octaèdre $[Me(H_2O)_6]$ vers 350-400 cm^{-1}. Il faut noter l'important abaissement de fréquence lorsqu'on passe d'un métal trivalent à un métal divalent;

— Les bandes de 309 et 302 cm^{-1} dans le sel d'aluminium doivent être dues aux vibrations de déformation OMeO (habituellement attendues vers 250 cm^{-1}).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Nakagawa et Shimanouchi ([1]) et les étendent.

2. La fréquence et le nombre des bandes se modifient beaucoup lorsque le nombre de molécules d'eau coordonnées n'est plus six. Ainsi les trois chlorures (ou bromures) de chrome, isomères d'hydratation, donnent les bandes suivantes :

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$*	3 600 à 2 900	1610	810	541	488	
(gris violet)	(L)	(F)	(F)	(F)	(m)	
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$, H_2O	3 500 à 2 900	1605		547	370-352	310
(gris vert)	(TL)	(m)		(f)	(f) (f)	(tf)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $2H_2O$	3 530, 3 400 à 2 900	1587	609	495	370-350	310
(vert)	(F) (L)	(F)	(m)	(m)	(F) (f)	(L)
$FeCl_3$, $6H_2O$*	3 595-3 540-3 400	1613			374-358	305
	(m) (m) (F) (aL)	(F)			(F) (F)	(F)

Les bandes de tension de H_2O dans les chlorures de chrome sont mal résolues, ces composés étant déliquescents; cependant, nous pouvons affirmer que la bande de 3 530 cm^{-1} du chlorure vert de Recoura est due à une vibration de tension de l'eau de cristallisation. Il faut aussi remarquer l'important abaissement de fréquence de la vibration de roulis de H_2O lorsqu'on passe du chlorure violet au chlorure vert, de même que pour les vibrations de tension Me-O. L'apparition de Cl dans l'ion complexe se manifeste par la présence d'une bande large vers 310 cm^{-1}, que nous avons retrouvée dans de nombreux composés de coordination contenant du chlore.

La dernière ligne du tableau ci-dessus contient les résultats relatifs à $FeCl_3$, $6H_2O$. En agglomérant ce sel avec de la poudre de KBr, il se forme un composé rouge dont le spectre est très différent de celui attendu pour le modèle $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ (il devrait y avoir analogie

avec $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ et $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$) et correspondrait plutôt à une structure $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl, 2H_2O$ déjà citée par quelques auteurs (5) en raison de l'analogie avec le spectre du chlorure de Recoura. La bande à 305 cm^{-1} serait due à une vibration de tension Fe-Cl; les deux bandes de plus haute fréquence aux vibrations de tension de l'eau de cristallisation, celle de 3 400 cm^{-1} à l'eau de coordination.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 429-439.

(2) G. Sartori, Cl. Furlani et A. Damiani, *Ricerca Scientifica*, 28, 1958, p. 118.

(3) J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 127.

(4) R. Lafont, *Ann. Physique*, 4, 1959, p. 939.

(5) Cl. Duval, *Sels et complexes du fer, in* Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XVIII, Paris, 1959.

(Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination par résonance paramagnétique électronique à température variable, d'un mécanisme de conductibilité électrique induite dans le fluorure de lithium dopé au manganèse.* Note (*)
de M. **Pierre Bergé**, Mlle **Mireille Benveniste**, M. **Georges Blanc** et Mme **Monique Dubois**, transmise par M. Francis Perrin.

La résonance paramagnétique électronique effectuée à température variable a permis de suivre la dispersion du manganèse dans le fluorure de lithium. On peut ainsi mesurer sélectivement la concentration de Mn^{++} isolé et dissocié de sa lacune. Le bon accord avec les résultats de la conductibilité électrique permet de préciser le mécanisme de conductibilité induite dans un domaine étendu de température.

On admet que, dans les halogénures alcalins, la présence d'impuretés divalentes positives substitutionnelles entraîne l'induction d'un nombre égal de lacunes sur le réseau des cations (neutralité électrique). La conductibilité ionique est attribuée au déplacement des lacunes de cations dont la mobilité est supposée caractéristique de la matrice; la valeur de la conductibilité permet de remonter au nombre de lacunes libres si l'on connaît la loi de variation de la mobilité. Si l'impureté ++ est paramagnétique, la résonance électronique permet d'en connaître le nombre et donne des renseignements sur son environnement. La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques renseigne sur la correspondance existant entre le nombre des lacunes libres et celui des impuretés divalentes positives leur ayant donné naissance.

On rapporte l'étude préliminaire effectuée sur des monocristaux de fluorure de lithium dopés au manganèse. Les cristaux ont été préparés au laboratoire par une méthode de fusion (1).

Résonance. — Le nombre de spins correspondant à un signal de résonance est déterminé par comparaison avec un étalon de MnF_2 monocristallin.

L'ion Mn^{++} est caractérisé par une « structure hyperfine » de six raies dues à l'interaction avec le spin nucléaire de ^{55}Mn, $I = 5/2$. Dans un champ cristallin de symétrie cubique, la levée de dégénérescence des six états électroniques est très faible, les cinq transitions possibles sont pratiquement confondues : on observe les six raies correspondant aux transitions hyperfines. Dans un champ cristallin de symétrie axiale, la dégénérescence des niveaux de spins est fortement levée et les cinq transitions électroniques ne coïncident plus : on observe alors cinq groupes de six raies dont seul le groupe central est autour de $g = 2$. Ces cinq groupes constituent la « structure fine ». En milieu concentré la structure hyperfine disparaît par interaction dipolaire et l'on observe une raie large autour de $g = 2$.

Dans tous nos échantillons [2] nous observons, à température ambiante, une raie large de 280 gauss; Mn^{++} se trouve donc sous une forme rassemblée. A plus haute température, les six raies hyperfines se développent progressivement au détriment de la raie large, autour de $g = 2$. La figure 1 montre l'évolution du spectre de résonance pour un échantillon contenant $1,4.10^{-4}$ ([Mn]/[Li]), au cours d'une montée de température dans la cavité. La structure hyperfine commence à apparaître vers 350°C et son amplitude augmente jusqu'à 550°, température au-delà de laquelle elle reste constante.

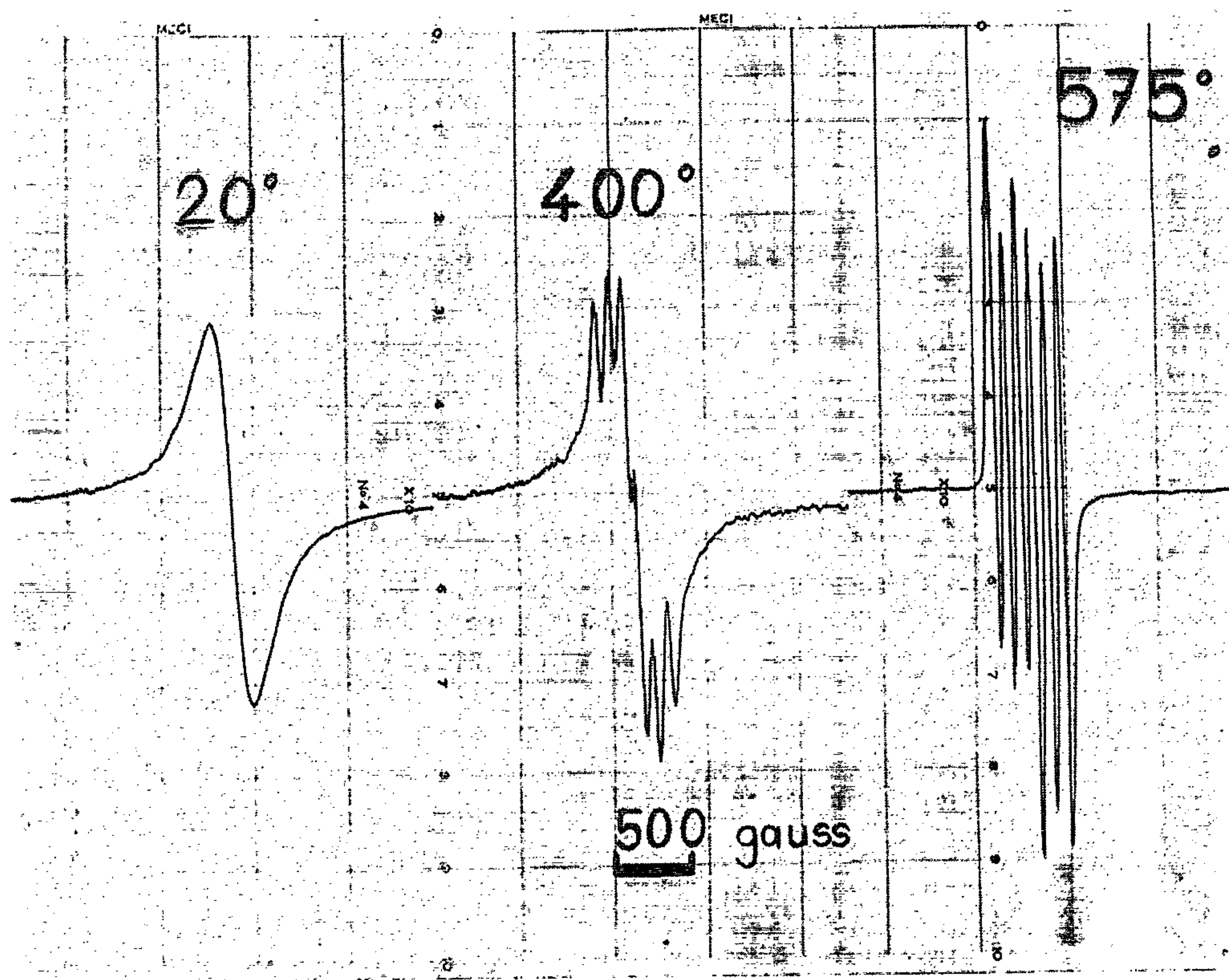


Fig. 1. — Spectre de résonance ($\lambda = 3$ cm) de LiF dopé au manganèse [$c = 1,4.10^{-4}$ ([Mn]/[Li])].

Le nombre de Mn^{++} déduit de l'intensité intégrée de ces six raies est, à la précision des mesures près, le même [3] que celui déduit de la raie large à température ambiante. L'absence de la structure fine montre que Mn^{++} est en site cubique. Donc, aux erreurs expérimentales près, *la totalité du manganèse rassemblé à température ambiante s'est dispersée à haute température.*

A chaque température, l'intensité intégrée des six raies permet de connaître la concentration en Mn^{++} isolé substitutionnellement en site cubique. La figure 2 montre la variation du logarithme de cette concen-

tration en fonction de $1/T$. Ce comportement est réversible quelle que soit la vitesse de refroidissement : il n'y a pas de trempe apparente.

CONDUCTIBILITÉ. — La figure 3 concerne l'échantillon

$$c = 1{,}4 . 10^{-4} ([Mn]/[Li])$$

précédemment étudié par R. P. E. à température variable.

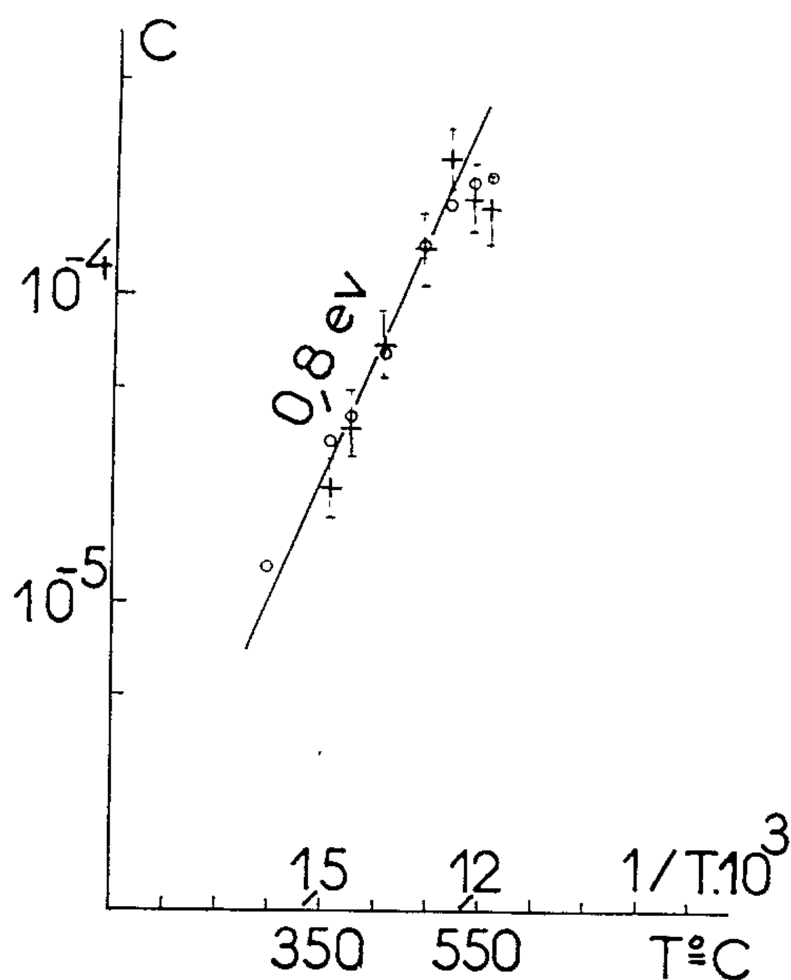


Fig. 2.

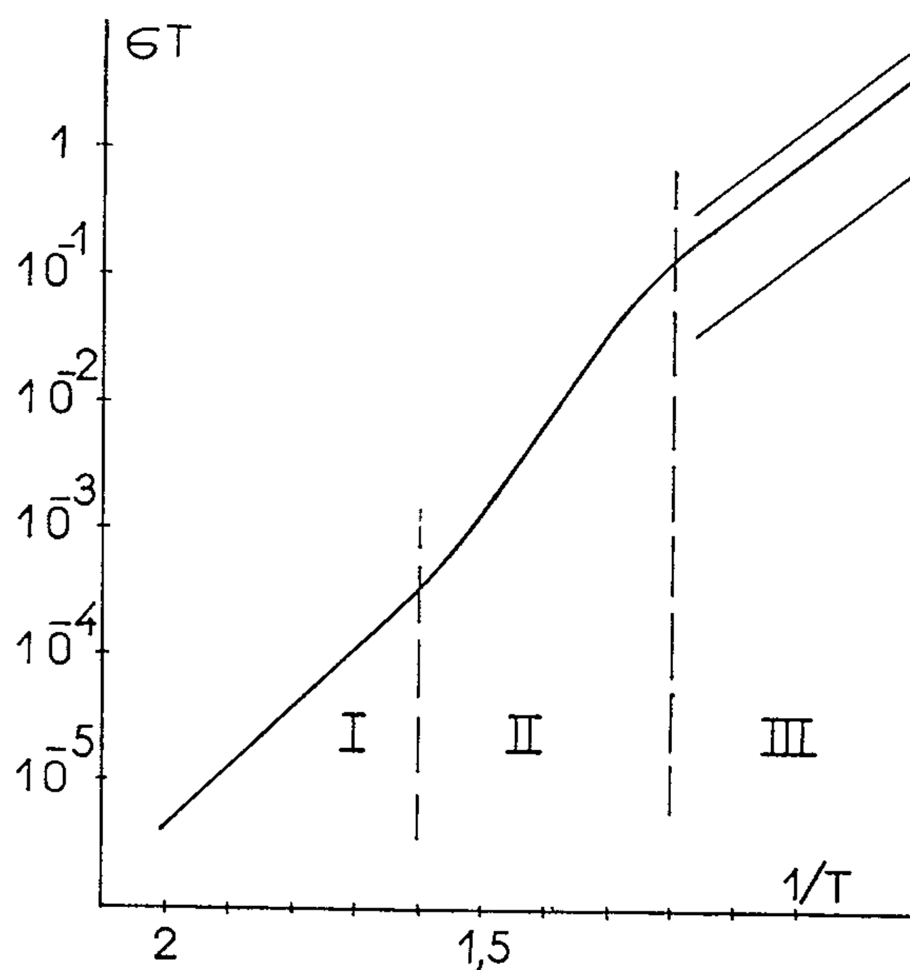


Fig. 3.

Fig. 2. — Logarithme de la concentration atomique en fonction de $1/T$ pour l'échantillon $c = (1{,}4 \pm 0{,}3) . 10^{-4}$ ([Mn]/[Li]).
+ Mn^{++} isolé en site cubique déduit de R. P. E.
○ Lacunes libres déduites de σ.

Fig. 3. — Variation de σT en fonction de $1/T$.
La courbe complète correspond à l'échantillon $c = 1{,}4 . 10^{-4}$ ([Mn]/[Li]).
Le comportement induit « dissocié » (domaine III) supérieur correspond à $c = 4{,}9 . 10^{-4}$.
Le comportement induit « dissocié » (domaine III) inférieur correspond à $c = 3 . 10^{-5}$.

Domaine I. — Entre 100 et 350°, la pente $\log \sigma$, $1/T$ est bien définie (0,85 eV) et correspond à une augmentation faible et progressive du nombre des lacunes Li libres.

Domaine II. — Entre 350 et 550°, il y a augmentation rapide de la conductibilité donc du nombre de lacunes Li libres.

Domaine III. — Au-delà de 550°, la variation de la conductibilité est uniquement due à l'augmentation de la mobilité des porteurs avec la température. Le nombre des lacunes Li libres est constant; c'est le domaine induit « dissocié ».

On peut écrire

$$\sigma = ne\mu,$$

σ, conductibilité électrique; n, nombre de porteurs; e, charge des porteurs; μ, mobilité des porteurs

$$\sigma T = \frac{N_0 c}{k} e^2 a^2 \nu \exp - \frac{U}{kT} \quad (^5)$$

ou

(1) $$\sigma T \simeq K'c \exp - \frac{U}{kT},$$

c, concentration atomique des porteurs libres; U, énergie d'activation de mobilité de la lacune Li = 0,65 à 0,7 eV [(6), (7), (8)].

Par extrapolation à $1/T \to 0$ dans le domaine III on peut déduire $K'c$. Nous avons calculé ce terme pour des échantillons dopés à différentes concentrations de manganèse. On trouve une relation linéaire entre $K'c$ et la concentration en manganèse dosé par R. P. E. à température ambiante. On en déduit $K' = (1{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^7$. Dans le cas de cristaux dopés au magnésium le même type d'extrapolation donne $K' = 1{,}75 \cdot 10^7$ [(1), (6), (9)]. *Ce coefficient préexponentiel, indépendant de l'impureté ++ introduite est donc une valeur caractéristique de* LiF et l'on peut en déduire la fréquence de saut des cations lithium $\nu \sim 10^{14}\ s^{-1}$.

Pour un échantillon donné, la conductivité à toute température peut s'écrire sous la forme (1); par extrapolation on en déduit $Kc_{(T)}$ donc d'après ce qui précède, la concentration en lacunes Li libres. On a reporté sur la figure 2 les résultats obtenus dans le cas de l'échantillon $c = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$. *On constate un bon accord entre la concentration en* Mn^{++} *isolé en site cubique et celle des lacunes* Li *libres déduites de la conductibilité* dans les domaines II et III. Ce résultat permet de confirmer le mécanisme proposé pour la conductibilité induite, entre 400 et 600°C. Au-dessous de 350°C (domaine I), la conductibilité ne peut pas être décrite simplement [(4), (9)].

Par ailleurs on remarque *que* Mn^{++} *se disperse directement en site cubique*, ce qui permet d'envisager un processus de conductibilité autre que celui faisant intervenir l'intermédiaire dipolaire invoqué par Lidiard [(5), (10)].

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) M. Benveniste, *Thèse*, Paris, 1963.
(2) Aux concentrations inférieures à 10^{-4} ($[Mn^{++}]/[Li]$) on observe, en plus, une structure fine complètement résolue (4).
(3) On a tenu compte des corrections dues au facteur de Boltzmann et aux facteurs instrumentaux par comparaison avec un étalon invariant avec la température.
(4) P. Bergé et coll. (à paraître).
(5) A. B. Lidiard, *Handbuch der Physik*, 20.
(6) Y. Haven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 1471.
(7) P. Bergé, *Thèse*, Paris, 1961.
(8) Z. Mihailovic, *Thèse*, Paris, 1960.
(9) M. Benveniste et coll. (à paraître).
(10) H. Curien et coll., *J. Phys. Soc. Japan*, 18 (suppl. 3), 1963, p. 133. *a.* Forrester et Schneider, *Proc. Phys. Soc. London*, B 69, 1956, p. 833. *b.* G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 79.

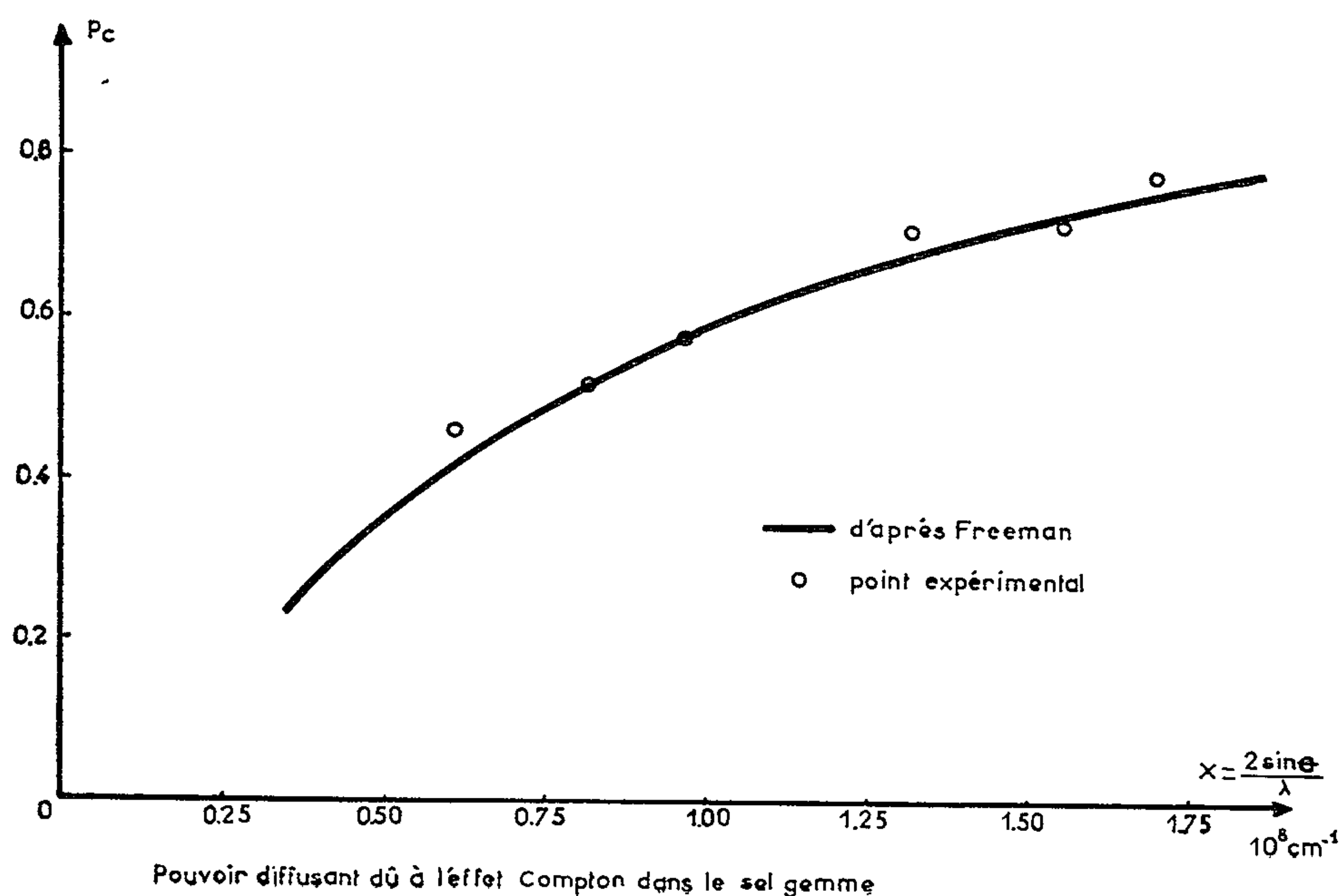
PHYSIQUE DES SOLIDES. — *L'effet Compton dans les cristaux de sel gemme.* Note (*) de Mme **Françoise Gaillard-Rolland**, présentée par M. Jean Laval.

L'intensité de l'effet Compton dans les cristaux de sel gemme a été déterminée en mesurant les flux de rayons X diffusés par des monocristaux maintenus à la température de 4°K (température d'ébullition de l'hélium liquide).

Lorsque des photons tombent sur un cristal, ils peuvent échanger de l'énergie soit avec les phonons, soit avec les électrons. L'interaction photon-phonon donne naissance à la diffusion par agitation thermique et l'interaction photon-électron à la diffusion par effet Compton.

L'intensité globale du faisceau de rayons X diffusé par le cristal résulte de ces deux effets ([1]). La diffusion provoquée par l'agitation thermique croît avec la température. Pour la réduire, j'ai abaissé la température des cristaux jusqu'à 4°K. A cette température, le pouvoir diffusant de l'agitation thermique se réduit à son premier terme, P_1. En retranchant celui-ci du pouvoir diffusant global on obtient celui de l'effet Compton.

J'ai mesuré l'intensité globale des rayons X diffusés pour des vecteurs de diffusion $\vec{X}$ $(|\vec{X}| = 2\sin\theta/\lambda)$ dirigés suivant un axe de symétrie quaternaire; les pôles de diffusion tombent entre les points (200) et (10.00) du réseau réciproque et $|\vec{X}|$ varie de 0,610 à $1,687.10^8$ cm^{-1}.



Pouvoir diffusant dû à l'effet Compton dans le sel gemme

Tableau des résultats.

$X.10^{-8}$ cm.	P mesuré.	P_1 calculé.	P_c mesuré.
0,6103	0,699	0,239	0,460
0,8257	0,803	0,282	0,521
0,9693	0,879	0,300	0,579
1,3283	1,009	0,303	0,706
1,5517	1,012	0,279	0,733
1,6873	1,030	0,252	0,778

Le pouvoir diffusant, P_1 (d'ordre 1), des oscillations longitudinales considérées, calculé selon la méthode de Laval ([2]), est environ trois fois plus faible que le pouvoir diffusant global mesuré. Celui-ci est mesuré avec une précision de 6 %; l'erreur sur le pouvoir diffusant calculé est négligeable, de sorte qu'on obtient le pouvoir diffusant dû à l'effet Compton avec une erreur relative d'environ 8/100e.

Sur la figure, la courbe tracée représente, en fonction de $2\sin\theta/\lambda$ (2θ étant l'angle de diffusion), les pouvoirs diffusants par effet Compton calculés par Freeman ([3]). J'ai porté sur la même figure les résultats de mes expériences. Les pouvoirs diffusants calculés par Freeman s'accordent sensiblement avec mes données expérimentales.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) J. Laval, *Thèse* (*Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, n° 456, 1939, p. 22-31).

([2]) J. Laval, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.

([3]) A. J. Freeman, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 929.

(*Laboratoire attaché à la chaire de Physique théorique du Collège de France, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Anomalies dans la diffusion Compton des rayons X par le silicium.* Note (*) de M. **Rajendra Lal Banerjee**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons mesuré en valeur absolue, à l'aide d'un spectromètre à compteur à scintillation, la diffusion des rayons X par des monocristaux de silicium pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda$ comprises entre 0,189 et 0,520. La radiation utilisée est MoK_α, isolée à l'aide d'un monochromateur à quartz courbé. L'échantillon est une plaque circulaire perpendiculaire à [111]. Il est examiné par transmission, l'épaisseur étant de 0,42 mm, et le vecteur de diffusion étant pris parallèle à $[22\bar{4}]$, pour éviter en particulier les réflexions sélectives 220 et 222.

En utilisant les coefficients d'interaction atomiques proposés par J. Corbeau ([1]), nous avons calculé les courbes de dispersion de fréquence des ondes élastiques dans le cristal pour des vecteurs de propagation parallèles à $[22\bar{4}]$ (*fig.* 1). A partir de ces valeurs, on a évalué le pouvoir diffusant par agitation thermique ([2]).

La figure 2 montre les valeurs du pouvoir diffusant par effet Compton, obtenues par différence entre le pouvoir diffusant total mesuré et le pouvoir de diffusion thermique calculé. Ces valeurs sont comparées à

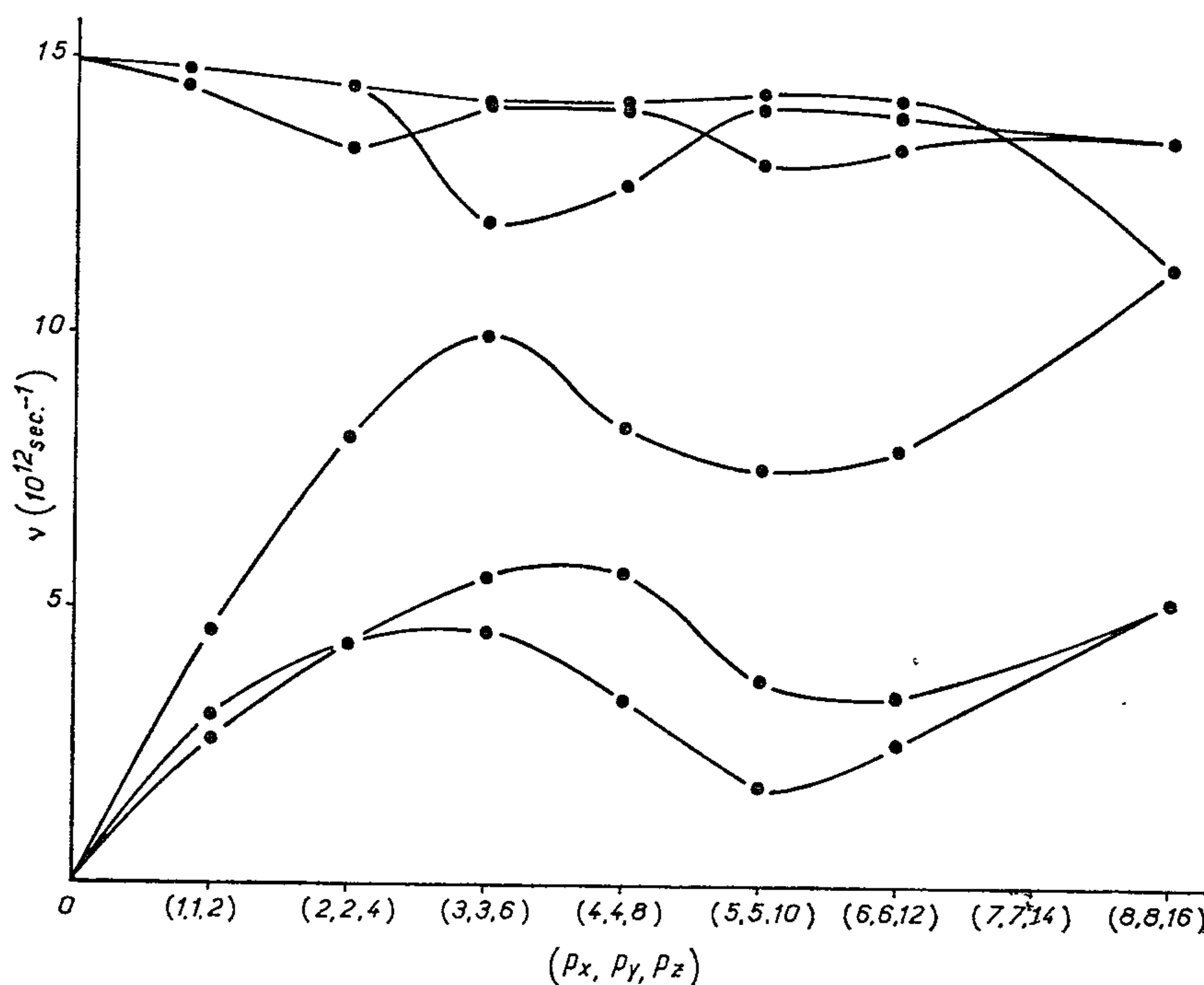


Fig. 1. — Courbes de dispersion des ondes dont le vecteur de propagation est parallèle à [224]. L'échelle choisie pour les composantes p_x, p_y et p_z de ce vecteur est telle que 8, 8, 16 correspond à la limite de la zone de Brillouin.

celles que Freemann a calculées pour l'effet Compton de l'atome de silicium libre. On constate, au voisinage de sin $\theta/\lambda = 0{,}34$, un désaccord entre la courbe de Freemann ([3]) et les résultats des mesures qui dépassent largement la marge d'erreur.

On peut remarquer que, pour cette valeur de sin θ, l'énergie cédée par les photons X aux électrons Compton est voisine de l'énergie d'émission

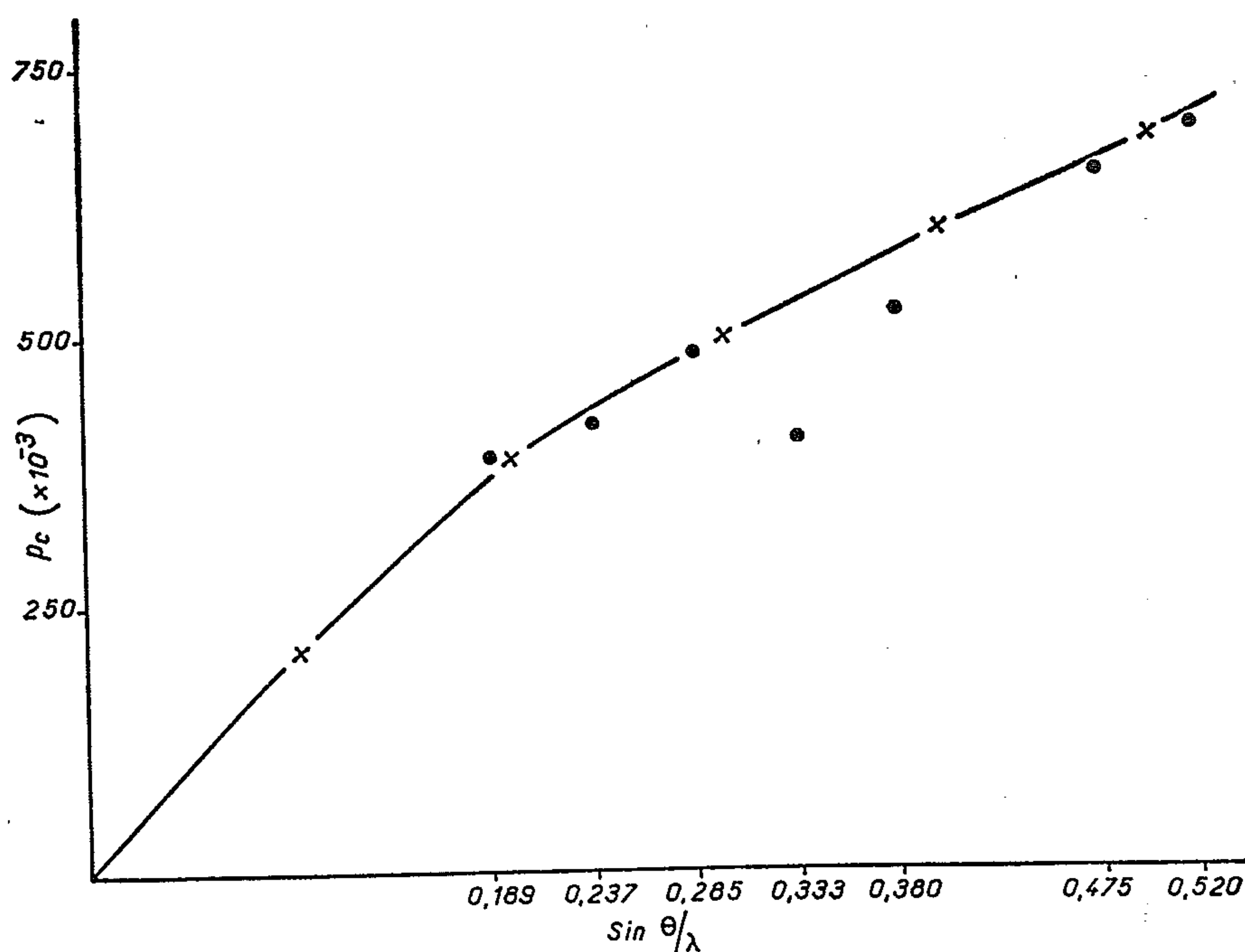


Fig. 2. — Pouvoir diffusant de l'effet Compton.
Les croix représentent les valeurs calculées par Freemann pour l'atome libre.
Les points indiquent les résultats de nos mesures.

de la raie L du silicium. On peut donc espérer expliquer cette anomalie dans le pouvoir diffusant Compton en étudiant de manière plus précise le mécanisme d'émission.

L'existence d'un tel accident dans la diffusion Compton semble d'ailleurs exister également, bien que de façon moins marquée, dans d'autres cristaux [([4]) à ([7])].

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) J. Corbeau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1553.
([2]) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545-558 et 657-666.
([3]) A. J. Freemann, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 929.
([4]) P. Meriel, *Thèse*, Paris, 1955, p. 46.
([5]) H. Curien et C. Deroche, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 102-117.
([6]) C. B. Walker, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 558.
([7]) D. R. Chipman et L. D. Jennings, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 728-734.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure des composés* V_5S_8 *et* V_5Se_8. Note (*) de Mme **Simone Brunie** et M. **Maurice Chevreton**, transmise par M. Louis Néel.

La structure décrite, commune à V_5S_8 et à V_5Se_8, dérive du type NiAs par déformation monoclinique et par une surstructure liée à l'ordre des lacunes de vanadium. Elle constitue un type nouveau d'ordre lacunaire.

Les composés du vanadium, V_5S_8 et V_5Se_8, sont préparés par chauffage des éléments, à 800°C pour le sulfure et 1000°C pour le séléniure, pendant 2 jours, dans des tubes de silice transparente, vidés d'air et scellés. L'attaque de la silice par le vanadium est complètement évitée grâce à un mince film de carbone déposé à la surface intérieure des ampoules selon un procédé déjà décrit [(1), (2)].

L'étude aux rayons X est conduite comme celle des séléniures de chrome [(1), (3)]. On utilise une chambre de Guinier et la radiation $CuK\alpha_1$. Une feuille d'aluminium placée contre le film élimine la fluorescence. La finesse des raies et la précision des pointés assurent le succès des indexations. Le tableau I identifie les premières raies observées dans V_5Se_8.

Tableau I.

Diagramme de V_5Se_8. *Chambre de Guinier.*

$\lambda(Cu\,K\alpha_1) = 1{,}54051$ Å. Intensités : F, forte; m, moyenne; f, faible; t, très.

Forme quadratique rapportée à la maille F :

$$10^5 \sin^2\theta = 422\,h^2 + 1224{,}5\,k^2 + 430{,}37\,l^2 + 19{,}8\,hl.$$

Iobs.	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ cal.	h k l F	h k l C	h k l B8
tf	1687 ± 9	1688	200	$20\bar{1}$	
m	1721 ± 9	1721	002	001	00.1
tf-	2062 ± 9	2056	$11\bar{1}$	110	
f+	2098 ± 9	2096	111	$11\bar{1}$	
tf	3319 ± 12	3330	$20\bar{2}$	200	
f-	3478 ± 12	3488	202	$20\bar{2}$	
f-	4902 ± 15	4898	020	020	
f	5387 ± 15	5392	$31\bar{1}$	$31\bar{1}$	
f	5509 ± 15	5511	311	$31\bar{2}$	
tf-	5584 ± 15	5579	113	$11\bar{2}$	
f	6588 ± 17	6586	220	$22\bar{1}$	10.0
ttf(?)	6621 ± 17	6619	022	021	
f	6747 ± 17	6752	400	$40\bar{2}$	10.0
m	6886 ± 17	6886	004	002	00.2
F	8231 ± 18	8228	$22\bar{2}$	220	}
F	8303 ± 18	8314	$40\bar{2}$	$40\bar{1}$	} 10.1
tF	8394 ± 18	8386	222	$22\bar{2}$	}
		8415	$20\bar{4}$	201	
m	8620 ± 19	8631	402	$40\bar{3}$	10.1
f	8713 ± 19	8717	$31\bar{3}$	310	
		8732	204	$20\bar{3}$	
f	9066 ± 19	9073	313	$31\bar{3}$	
tf	11638 ± 21	11650	420	$42\bar{2}$	

Iobs.	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ cal.	h k l F	h k l C	h k l B8
f	11870 ± 21	11852	$13\bar{1}$	130	
		11892	131	$13\bar{1}$	
tf	12091 ± 22	12105	$51\bar{1}$	$51\bar{2}$	
f	12296 ± 22	12303	511	$51\bar{3}$	
		12305	$11\bar{5}$	112	
f	12507 ± 22	12505	115	$11\bar{3}$	
F	13319 ± 22	13313	$22\bar{4}$	221	}
		13321	$40\bar{4}$	400	} 10.2
m	13629 ± 23	13630	224	$22\bar{3}$	}
m	13944 ± 23	13955	404	$40\bar{4}$	}
m	15323 ± 47	15307	331	$33\bar{2}$	
		15350	$51\bar{3}$	$51\bar{1}$	
		15374	133	$13\bar{2}$	
tf	15487 ± 24	15484	$31\bar{5}$	311	
		15493	006	003	00.3
tf	15916 ± 24	15944	513	$51\bar{4}$	
tf-	16661 ± 25	16676	$60\bar{2}$	$60\bar{2}$	
tf	16934 ± 49	16944	$20\bar{6}$	202	
f+	18519 ± 25	18513	$33\bar{3}$	330	
F	19593 ± 26	19592	040	040	} 11.0
tF	20089 ± 26	20090	620	$62\bar{3}$	}
tf	21319 ± 27	21280	240	$24\bar{1}$	
		21313	042	041	11.1

Iobs.	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ cal.	h k l F	h k l C	h k l B8
tf	21572 ± 27	21574	$62\bar{2}$	$62\bar{2}$	11.1
		21603	$60\bar{4}$	$60\bar{1}$	
m	21864 ± 27	21842	$22\bar{6}$	222	10.3
tf	22042 ± 27	22038	$51\bar{5}$	510	
		22049	622	$62\bar{4}$	11.1
f+	22325 ± 27	22300	135	$13\bar{3}$	
		22317	226	$22\bar{4}$	10.3
f	22609 ± 28	22596	$11\bar{7}$	113	
f+	22718 ± 28	22720	406	$40\bar{5}$	10.3
f-	25319 ± 28	25280	$33\bar{5}$	331	
		25359	$71\bar{3}$	$71\bar{2}$	
tf-	25736 ± 57	25694	$31\bar{7}$	312	
tf-	26372 ± 29	26344	440	$44\bar{2}$	20.0
m	26502 ± 29	26478	044	042	} 11.2
		26501	$62\bar{4}$	$62\bar{1}$	}
		26526	317	$31\bar{5}$	
f+	27434 ± 29	27451	624	$62\bar{5}$	11.2
f+	27586 ± 29	27544	008	004	00.4
		27618	426	$42\bar{5}$	
m	27938 ± 29	27906	$44\bar{2}$	$44\bar{1}$	}
f+	28245 ± 29	28223	442	$44\bar{3}$	} 20.1
f+	28426 ± 30	28412	$80\bar{2}$	$80\bar{3}$	}
f+	29037 ± 30	29046	802	$80\bar{5}$	}

La structure, commune aux deux composés, est intermédiaire entre le type NiAs (B 8) et le type $Cd(OH)_2$. L'ordre des lacunes de métal [4] produit [3] une faible déformation monoclinique et, comme dans les composés lacunaires [1] déjà étudiés, détermine la maille vraie, multiple de la maille B 8. Les plans atomiques régulièrement occupés par le vanadium alternent le long de l'axe $\vec{c}$ avec les plans lacunaires en vanadium.

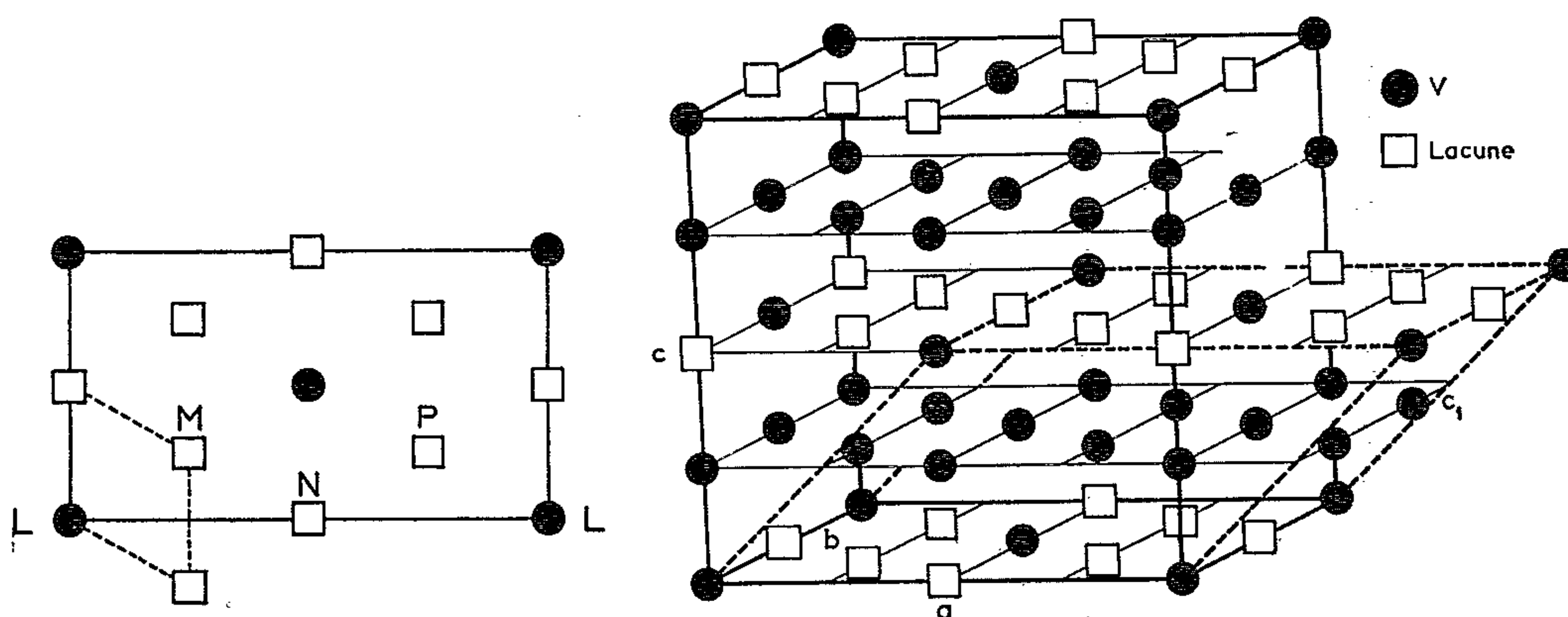


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Maille centrée d'un plan lacunaire dans V_5X_8 (X = S, Se); en pointillé, base de la pseudo-maille B 8.

Fig. 2. — V_5X_8 (X = S, Se). Description F $2/m$ en trait plein, C $2/m$ en pointillé.

La figure 1 représente la maille plane, orthogonale centrée, d'un tel plan lacunaire. Dans la structure tridimensionnelle (*fig.* 2), les atomes de vanadium des plans (00 *l*) lacunaires sont situés aux nœuds du réseau de translation F (0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0); les atomes de S (ou Se), non représentés, forment des plans compacts qui alternent avec les plans de V. Les réflexions observées laissent comme groupes d'espace possibles : C 2 (C_2^3), C *m* (C_s^3) et C $2/m$ (C_{2h}^3). Nous ferons l'hypothèse d'une structure centrosymétrique; le calcul de raffinement des positions atomiques, en cours [5], doit confirmer sa validité. La description dans le groupe d'espace non conventionnel F $2/m$ (C_{2h}^3) montre la parenté avec le type B 8 (de paramètres de maille a' et c'). Le tableau II contient

TABLEAU II.

Paramètres des mailles F $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ *et* C $[\vec{a}_1 = -\vec{a}, \vec{b}_1 = -\vec{b}, \vec{c}_1 = (\vec{a} + \vec{c})/2]$ *de* V_5X_8 (X = S, Se).

	Maille F.				Maille C.	
Composé.	a ($\sim 2a'\sqrt{3}$) (Å).	b ($\sim 2a'$) (Å).	c ($\sim 2c'$) (Å).	β.	c_1 (Å).	β_1.
V_5S_8......	11,37	6,65	11,29	91°31′	7,90	134°27′
V_5Se_8.....	11,86	6,96	11,74	91°20′	8,25	134°38′

les paramètres des mailles F et des mailles conventionnelles C, le tableau III les coordonnées atomiques approchées dans l'hypothèse centrosymétrique. Ces deux composés caractérisent chacun une phase dont nous préciserons ultérieurement le domaine homogène.

TABLEAU III.

Coordonnées atomiques approchées de V_5X_8 ($X = S, Se$) ; *groupe* $F\,2/m$ (C_{2h}^3).

V_I	en (4 *a*) o, o, o			
Lacunes	» (4 *b*) o, $\frac{1}{2}$, o			
	» (8 *e*) $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, o; $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, o			
V_{II}	» (8 *h*) $\pm\left(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}\right)$	$y \sim \frac{1}{4}$		
V_{III}	» (8 *i*) $\pm (x, o, z)$	$x \sim \frac{1}{2}$;	$z \sim \frac{1}{4}$	
S (Se)$_I$	» (8 *i*) $\pm (x, o, z)$	$x \sim \frac{1}{6}$;	$z \sim \frac{1}{8}$	
S (Se)$_{II}$	» (8 *i*) $\pm (x, o, z)$	$x \sim \frac{2}{3}$;	$z \sim \frac{1}{8}$	
S (Se)$_{III}$	» (16 *j*) $\pm (x, y, z; x, \bar{y}, z)$	$x \sim \frac{5}{12}$;	$y \sim \frac{1}{4}$;	$z \sim \frac{1}{8}$

La structure, commune à V_5S_8 et à V_5Se_8, constitue un type nouveau d'ordre lacunaire. Elle étaye indirectement le modèle analogue proposé par l'un de nous pour Cr_5Te_8 [1] et elle vérifie l'hypothèse de Bertaut [6] concernant l'ordre des lacunes dans les composés ioniques. D'un point de vue formel, ce type structural se déduit du type Cr_7Se_8 [[1], [3]] par interversion, dans les plans (00 *l*) lacunaires (*fig.* 1) des atomes métalliques et des lacunes. L'alternance, selon l'axe $\vec{c}$, des plans « pleins » et des plans lacunaires en cations est très générale [1]; on la retrouve dans V_5Te_8 et Ti_5Se_8 [7]. De plus, dans une série de composés M_7X_8, le même arrangement, dans chaque plan (00 *l*) lacunaire, des atomes métalliques et des lacunes, permet de définir [1] trois types de structures selon le mode de décalage des plans lacunaires les uns par rapport aux autres dans leur succession le long de l'axe $\vec{c}$. Ce point de vue s'applique encore aux composés M_5X_8 : à partir de la maille plane d'un plan lacunaire (*fig.* 1), on peut envisager différentes façons de translater l'origine L quand on passe d'un plan lacunaire au suivant selon $\vec{c}$. Nous désignons par :

« structure 2 *c'* » le mode de décalage LNLNLN ...;
« structure 3 *c'* » » » LMPLMP ...;
« structure 4 *c'* » » » LMNPLMNP ....

Ce schéma simple peut servir de guide dans l'étude des composés M_5X_8.

Enfin V_5Se_8, comme V_3Se_4 [8], appartient à la « phase β » trouvée par Hoschek et Klemm [9]. Ces résultats, comme les études sur les sulfures

de vanadium ([10]), laissent prévoir d'autres types d'ordres lacunaires dans les systèmes V-S et V-Se. Ainsi, nous avons trouvé V_3S_4 isotype de V_3Se_4 ([8]) comme de V_3Te_4 ([11]), avec un domaine homogène très étendu. La description détaillée de la phase V_3S_4 fera l'objet d'une prochaine publication. Les études magnétiques seront conduites en collaboration avec le Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et le Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) M. Chevreton, *Thèse*, Lyon, 1964.

(2) La quantité de carbone déposé par pyrolyse d'essence de térébenthine ou d'acétone est infime. Cet artifice résoud le problème des préparations en tubes scellés des sulfures, séléniures, tellurures, etc. de métaux particulièrement réactifs avec la silice. Nous l'avons appliqué avec succès à des composés contenant Ti, Mn, Co ou Fe.

(3) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.

(4) Il serait plus logique de parler ici d'ordre des atomes de métal dans les plans lacunaires. Dans ces plans, en effet, on compte 1 V pour 3 □.

(5) Mme S. Brunie, *Thèse de 3e Cycle* (en préparation).

(6) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.

(7) M. Chevreton et Mme S. Brunie (à paraître).

(8) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.

(9) E. Hoschek et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 49.

(10) F. Jellinek, *Arkiv för Kemi*, 20, 1963, p. 447. Cet article contient une revue des études sur le système V-S.

(11) F. Grønvold, O. Hagberg et H. Haraldsen, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.

(*Institut National des Sciences appliquées, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur les coïncidences fortuites résultant du bombardement d'une cible par un faisceau variable.* Note (*) de M. **Abdelmalek Guessous**, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine l'espérance mathématique du nombre de coïncidences fortuites pour une intensité $i(t)$ quelconque du faisceau incident et en tenant compte du temps mort.

Soient deux compteurs $C_a C_b$ à temps mort θ constant reliés par un circuit de coincïdences à temps de résolution τ tel que, à chaque fois que C_a et C_b signalent deux comptages séparés par une durée inférieure ou égale à τ, le circuit enregistre une coïncidence. Plaçons ce montage à la suite d'une cible irradiée par un faisceau et soient Δ_a et Δ_b les axes issus de la cible et passant par C_a et C_b. Intéressons-nous au cas où la cible est telle que, bombardée par le faisceau, elle produit une réaction déterminée dont le résultat est l'émission de deux particules : a (dans la direction Δ_a) et b (dans la direction Δ_b) séparées par un temps petit devant τ. A chaque fois que les particules $a\,b$ sont comptées, elles le sont simultanément et le circuit marque une coïncidence : ce sera une coïncidence « vraie ». Mais en même temps que les particules $a\,b$, le bombardement de la cible produit, en général, d'autres particules dont nous désignerons par A et B les sommes (au sens probabiliste) dans les directions $\Delta_a \Delta_b$. Les A et les B sont des événements aléatoires indépendants détectables par C_a et C_b. Chaque fois que C_a et C_b comptent deux particules AB séparées par un temps inférieur ou égal à τ, le circuit marque une coïncidence : ce sera une coïncidence « fortuite ».

Nous nous proposons de déterminer l'espérance mathématique $m_f(t)$ de ces coïncidences fortuites entre o et t, pour une intensité $i(t)$ quelconque du faisceau incident et sans négliger l'influence évidente des temps morts θ.

Remarquons pour cela que si l'on introduit un retard τ après C_a ou C_b, ce que nous supposerons par la suite, toutes les particules $a\,b$ seront décalées et le circuit ne comptera plus que les coïncidences fortuites. Mais il est évident que, comme celles-ci sont produites par des événements aléatoires indépendants, leur nombre moyen reste inchangé. Tout se passe donc comme si C_a et C_b ne recevaient que les particules AB.

Soit alors t_k l'instant tel que la dernière des deux particules AB qui constituent la $k^{\text{ième}}$ coïncidence arrive dans son compteur entre t_k et $t_k + dt$, dt étant petit devant τ et θ. Si nous désignons par $s_k(u)$ la densité de probabilité de t_k, par $S_k(t)$ sa fonction de répartition et par $R_k(t)$ la probabilité d'avoir exactement k coïncidences entre o et t, nous aurons

$$R_k(t) = S_k(t) - S_{k+1}(t), \tag{1}$$

$$s_k(u) = \lambda(u)\, R_{k-1}(u), \tag{2}$$

où $\lambda(u)\,du$ est la probabilité d'avoir une coïncidence entre u et $u+du$. De là on tire le système différentiel

(3) $$S'_k(t)+\lambda(t)\,S_k(t)=\lambda(t)\,S_{k-1}(t),$$

dont la résolution par récurrence permet de trouver l'expression de $S_k(t)$. Portant celle-ci dans (1), on trouve que $R_k(t)$ obéit à la loi de Poisson :

(4) $$R_k(t)=e^{-\int_0^t\lambda(u)\,du}\frac{\left[\int_0^t\lambda(u)\,du\right]^k}{k!}$$

et par conséquent

(5) $$m_f(t)=\int_0^t\lambda(u)\,du.$$

Une coïncidence AB étant donnée, désignons par $\lambda_A(u)\,du$ la probabilité que A précède B et par $\lambda_B(u)\,du$ la probabilité que B précède A. On a donc

(6) $$\lambda(u)=\lambda_A(u)+\lambda_B(u).$$

Introduisons alors les définitions suivantes :

— q_A (resp. q_B) : probabilité pour qu'un projectile du faisceau arrivant sur la cible produise la particule A (resp. B) dans la direction Δ_a (resp. Δ_b);

— $P_A(k;t_0,t)$ [resp. $P_B(k;t_0,t)$] : probabilité pour que le bombardement de la cible produise k particules A (resp. B) entre t_0 et t dans la direction Δ_a (resp. Δ_b);

— $F_{1A}(u-\tau,u)$ [resp. $F_{1B}(u-\tau,u)$] : probabilité d'avoir au moins un comptage A (resp. B) entre $u-\tau$ et u, sachant que le compteur C_a (resp. C_b) était débloqué à l'instant $u-\tau$;

— $F'_{1A}(u-\tau,u,x)$ [resp. $F'_{1B}(u-\tau,u,x)$] : probabilité d'avoir au moins un comptage A (resp. B) entre $u-\tau$ et u, sachant qu'à l'instant $u-\tau$ le compteur était bloqué depuis une durée x;

— $H_a(t)$ [resp. $H_b(t)$] : probabilité pour que le compteur C_a (resp. C_b) soit débloqué à l'instant t;

— $g_a(t,x)\,dx$ [resp. $g_b(t,x)\,dx$] : probabilité pour qu'à l'instant t le compteur C_a (resp. C_b) soit bloqué depuis une durée x.

Rappelons ([1]) en passant que :

(7) $$P_A(k;t_0,t)=e^{-q_A[I(t)-I(t_0)]}\frac{q_A^k[I(t)-I(t_0)]^k}{k!},\qquad I(t)-I(t_0)=\int_{t_0}^t i(u)\,du;$$

(8) $$F_{1A}(u-\tau,u)=1-e^{-q_A[I(u)-I(u-\tau)]}\ \forall u;$$

(9) $$F'_{1A}(u-\tau,u,x)=\begin{cases}0 & \text{pour}\quad u\leqq u-\tau+\theta-x\quad\text{et donc } x\leqq\theta-\tau\\ 1-e^{-q_A[I(u)-I(u-\tau+\theta-x)]} & \text{pour}\quad x>\theta-\tau.\end{cases}$$

Nous supposerons dans la suite, comme dans ([1]) et pour la même raison, que C_a et C_b sont débloqués à l'instant $t_0=0$.

Par ailleurs, on montre facilement que $H_a(t)$ vérifie l'équation différentielle à temps retardé :

(10) $$H'_a(t)+q_A i(t)\,H_a(t)=q_A i(t-\theta)\,H_a(t-\theta)\qquad\text{pour}\quad t>\theta,$$

avec

(11) $$\Pi_a(t) = e^{-q_A[I(t)-I(0)]} \quad \text{pour} \quad t \leqq \theta.$$

L'équation (10) se résout à l'aide d'un raisonnement par récurrence ([1]) qui donne pour $t > \theta$:

(12) $$\Pi_a(t) = e^{-q_A[I(t)-I(0)]}\Big\{1 + \int_\theta^t r(u)\,du + \int_{2\theta}^t r(u)\,du \int_\theta^{u-\theta} r(v)\,dv + \ldots + \underbrace{\int_{i\theta}^t r(u)\,du \int_{(i-1)\theta}^{u-\theta} r(v)\,dv \ldots \int_\theta^{u-\theta} r(\xi)\,d\xi}_{i \text{ fois}} + \ldots + \underbrace{\int_{\alpha\theta}^t r(u)\,du \ldots \int_\theta^{u-\theta} r(\xi)\,d\xi}_{\alpha \text{ fois}}\Big\},$$

avec $r(u) = q_A e^{q_A[I(u)-I(u-\theta)]} i(u-\theta)$ et $\alpha\theta < t \leqq (\alpha+1)\theta$.

Comme on a par ailleurs la relation

(13) $$g_a(t, x) = q_A\, i(t-x)\, \Pi_a(t-x),$$

la probabilité $G_a(t)$ de trouver, à l'instant t, le compteur C_a bloqué sera

(14) $$G_a(t) = \int_0^\theta q_A\, i(t-x)\, \Pi_a(t-x)\,dx = \int_{t-\theta}^t \Pi_a(u)\, q_A\, i(u)\,du,$$

et l'on trouve ainsi

(15) $$\lambda_A(u) = q_B \Pi_b(u)\, i(u) \times \Big\{F_{1A}(u-\tau, u)\,\Pi_a(u-\tau) + \int_0^\theta g_a(u-\tau, x)\, F'_{1A}(u-\tau, u, x)\,dx\Big\} \quad \text{pour} \quad u > \tau;$$

(16) $$\lambda_A(u) = q_B \Pi_b(u)\, i(u)\, F_{1A}(0, u) \quad \text{pour} \quad u \leqq \tau.$$

On a bien sûr des formules analogues pour le compteur C_b.

$F'_{1A}(u-\tau, u, x)$ n'étant différente de zéro, d'après (9), que pour $x > \theta - \tau$, la borne inférieure de l'intégrale de (15) sera zéro si $\theta \leqq \tau$ et $\theta - \tau$ si $\theta > \tau$. Dans les dispositifs actuellement utilisés θ est grand devant τ (10^{-7} s $\leqq \theta \leqq 10^{-6}$ s, $\tau \simeq 10^{-9}$ s). Nous pourrions donc, dès maintenant, supposer θ supérieur à τ. Mais nous allons tout d'abord supposer θ nul, ce qui, soulignons-le, ne correspond à aucune situation physique réelle, afin de montrer sous quelles conditions on retrouve la formule utilisée généralement pour évaluer le taux de fortuites.

1. *Cas où θ est supposé nul.* — Il est évident que dans ce cas aucun des deux compteurs ne sera jamais bloqué et que l'intégrale de (15) sera nulle. On tire alors de (5), (6), (8), (15) et (16)

(17) $$m_f(t) = (q_A + q_B)\,[I(t) - I(0)] - q_A\Big\{\frac{1 - e^{-q_B[I(\tau)-I(0)]}}{q_B} + \int_\tau^t e^{q_B[I(u-\tau)-I(u)]}\, i(u)\,du\Big\} - q_B\Big\{\frac{1 - e^{-q_A[I(\tau)-I(0)]}}{q_A} + \int_\tau^t e^{q_A[I(u-\tau)-I(u)]}\, i(u)\,du\Big\} \quad \text{pour } t > \tau.$$

et une expression analogue (avec les deux intégrales nulles) pour $t \leqq \tau$.

Désignant alors par N_f le taux de fortuites et par N_A et N_B les taux d'arrivée de A et B dans C_a et C_b, on retrouve la formule usuelle ([2])

$$N_f = 2 N_A N_B \tau, \tag{18}$$

à condition de supposer toutefois que :

— les temps morts sont nuls, ce qui est faux physiquement;

— l'intensité $i(t)$ est constante, ce qui est en général inexact;

— t est suffisamment grand devant τ;

— N_A et N_B sont suffisamment petits devant $1/\tau$.

2. *Cas réel : θ non nul et supérieur à τ* ([3]). — L'intégrale de (15) a alors $\theta - \tau$ pour borne inférieure et (15) devient

$$\begin{aligned}\lambda_A(u) = {} & q_B H_b(u)\, i(u) \\ & \times \Big\{ H_a(u-\tau)\left[1 - e^{-q_A[I(u)-I(u-\tau)]}\right] \\ & \quad + \int_{\theta-\tau}^{\theta} q_A\, i(u-\tau-x)\, H_a(u-\tau-x)\, dx \\ & \quad - \int_{\theta-\tau}^{\theta} q_A\, i(u-\tau-x)\, e^{-q_A[I(u)-I(u-\tau+\theta-x)]} H_a(u-\tau-x)\, dx \Big\},\end{aligned} \tag{19}$$

En appliquant (10) pour le calcul des deux dernières intégrales on obtient pour $t > \theta$

$$\begin{aligned} m_f(t) = {} & \left[1 - e^{-q_A[I(\tau)-I(0)]}\right]\left[1 - e^{-q_B[I(\tau)-I(0)]}\right] \\ & + \int_{\tau}^{t} q_A H_a(u)\, i(u)\, du \int_{u-\tau}^{u} q_B H_b(v)\, i(v)\, dv \\ & + \int_{\tau}^{t} q_B H_b(u)\, i(u)\, du \int_{u-\tau}^{u} q_A H_a(v)\, i(v)\, dv. \end{aligned} \tag{20}$$

et pour $t \leqq \tau$

$$m_f(t) = \left\{1 - e^{-q_A[I(t)-I(0)]}\right\}\left\{1 - e^{-q_B[I(t)-I(0)]}\right\}. \tag{21}$$

Soulignons que, dans (20), *l'intensité $i(t)$ est supposée quelconque et le temps mort θ supérieur au temps de résolution τ*. Dans le cas où l'intensité est constante on obtient, pour N_A et N_B suffisamment petits devant $1/\tau$ et t suffisamment grand devant τ, la formule approchée :

$$N_f = 2 N_A N_B \tau \frac{1}{t} \int_0^t H_a(u)\, H_b(u)\, du, \tag{22}$$

où $H_a(u)$ [resp. $H_b(u)$] est la probabilité de trouver le compteur C_a (resp. C_b) débloqué à l'instant u donnée par (12) avec $i = i_0 = N_A/q_A = N_B/q_B$.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) A. Guessous, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5640.

([2]) L. I. Schiff, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 88.

([3]) Les cas $\theta = \tau$ et $\theta < \tau$ ne présentent aucune difficulté mais ne semblent pas présenter d'intérêt, du moins actuellement.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Détermination des périodes des ytterbiums* 165 *et* 164. Note (*) de M. **Pierre Paris**, présentée par M. Francis Perrin.

Les périodes de décroissance de ^{165}Yb et ^{164}Yb, sont mesurées, la valeur obtenue pour la première s'écartant notablement de celle généralement admise.

A la suite d'un travail sur la décroissance de ^{166}Yb [1], nous avons entrepris l'étude des transmutations $^{165}\mathrm{Yb} \to {}^{165}\mathrm{Tm} \to {}^{165}\mathrm{Er}$ et $^{164}\mathrm{Yb} \to {}^{164}\mathrm{Tm} \to {}^{164}\mathrm{Er}$, ce qui a nécessité la détermination précise des périodes des ytterbiums de numéros de masse 164 et 165, une certaine confusion entre eux régnant dans la littérature [[2], [3]]. Ces corps sont produits par réactions $(p, 5n)$ et $(p, 6n)$ sur de l'oxyde de thulium dans le synchrocyclotron d'Orsay, irradiations suivies de séparations isotopiques ou chimiques.

La période de ^{165}Yb a pu être ainsi obtenue à plusieurs reprises à la suite de séparations isotopiques rapides effectuées au premier étage du séparateur d'isotopes d'Orsay directement sur l'oxyde de thulium. La contamination des masses voisines est alors de l'ordre de 1 %, ce qui peut être vérifié par l'observation de la transition γ isolée de 2 060 keV de la transmutation $^{166}\mathrm{Tm} \to {}^{166}\mathrm{Er}$, au-delà du spectre γ entier de la filiation de masse 165 (d'énergie maximale $\sim$1425 keV). Ce mélange n'est pas gênant pour l'observation de la décroissance de ^{165}Yb, de période beaucoup plus courte que celle de ses voisins et descendant.

La figure 1 montre la décroissance de ^{165}Yb, observée à l'aide d'un compteur γ à scintillations suivi d'un discriminateur et d'une échelle.

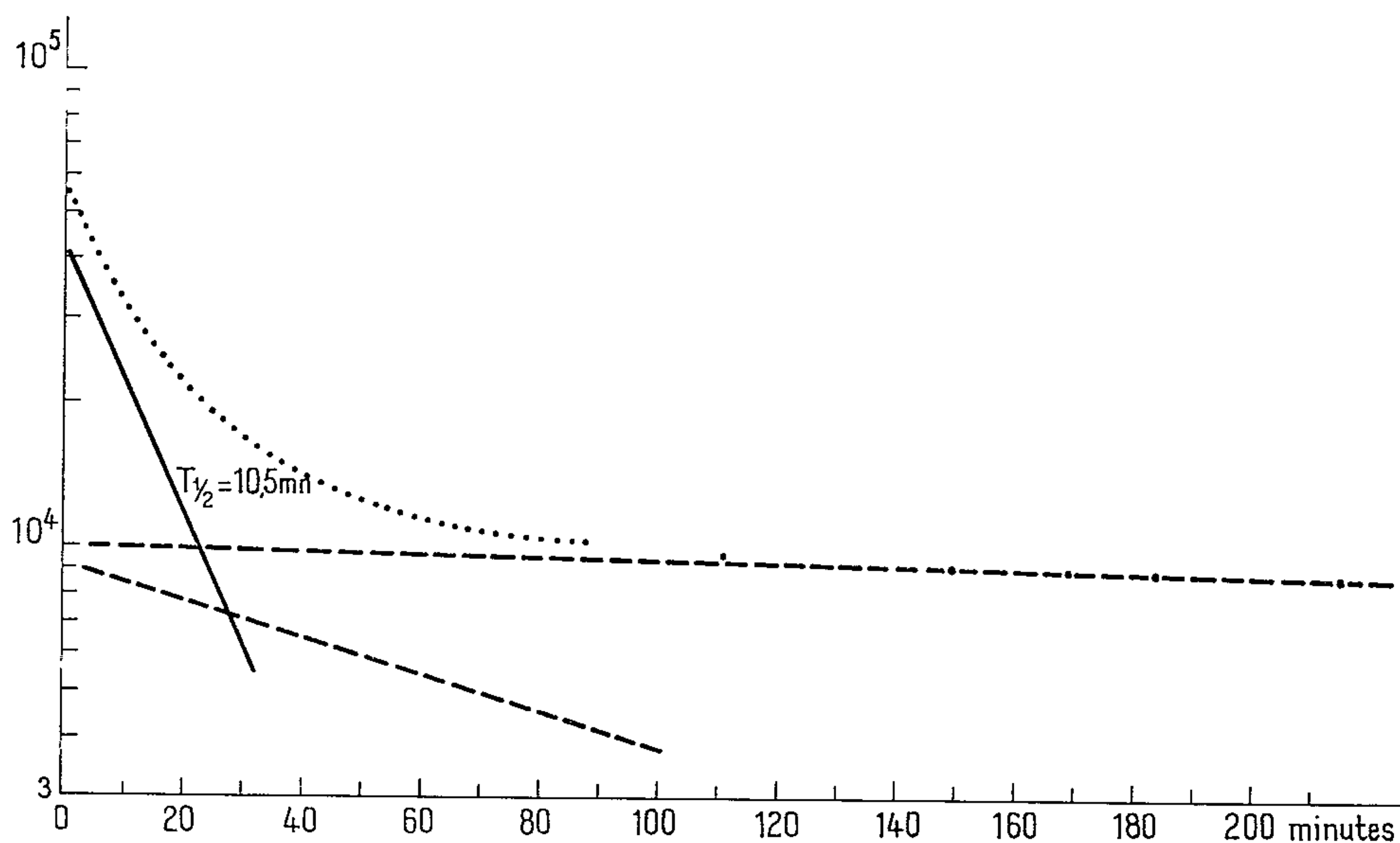


Fig. 1.

L'allure de la courbe est identique à celle obtenue simultanément par une succession de spectres rapides enregistrés par un analyseur multi-canaux, confirmant ainsi le bon fonctionnement de l'appareillage. La période obtenue est $T_{1/2} = 10,5 \pm 0,5$ mn, beaucoup plus courte que celle admise habituellement (74 ou 82 mn). A notre connaissance, cette détermination est faite pour la première fois à la suite d'une séparation de masses, ce qui explique peut-être cette différence.

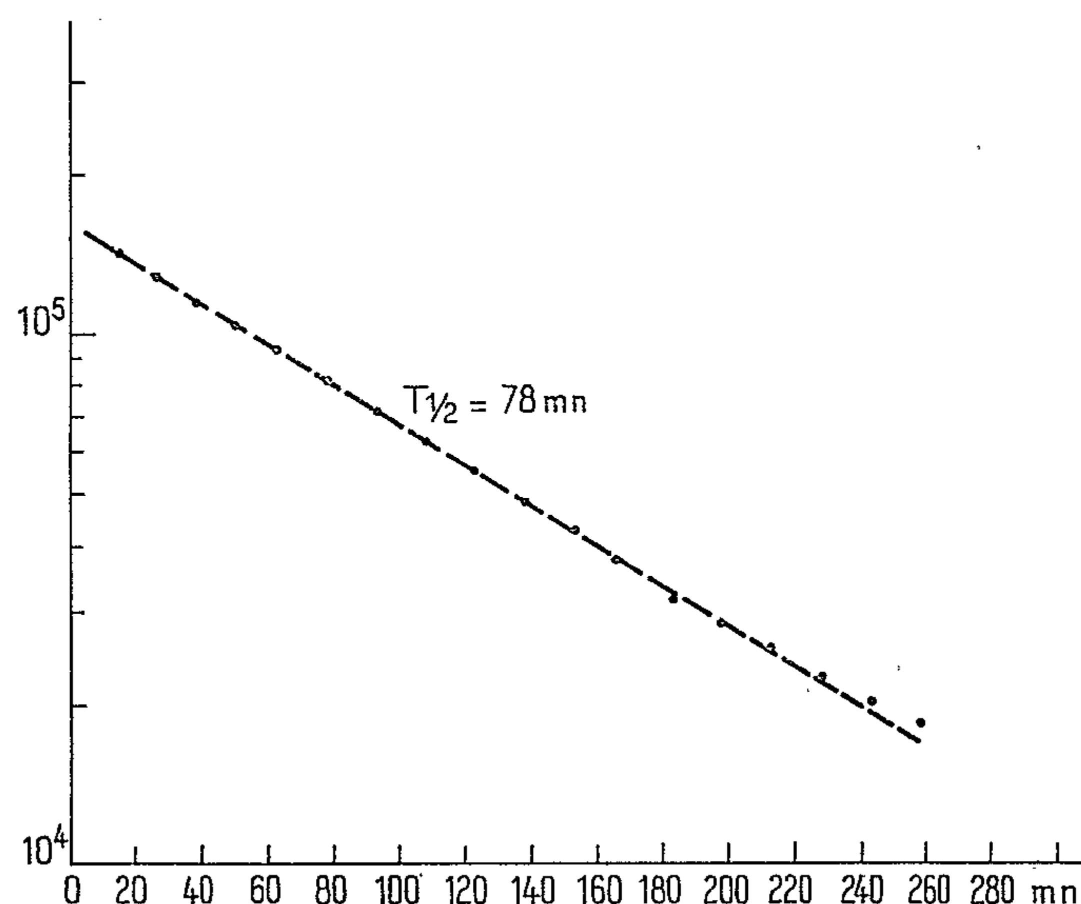


Fig. 2.

Les masses 164 ont de même été collectées au séparateur d'isotopes. L'activité, reçue sur aluminium, a été reprise chimiquement et l'ytterbium séparé du thulium par amalgamation. La décroissance de ^{164}Yb ainsi obtenue a été observée, le temps compris entre la fin de l'amalgamation et le début du premier comptage étant de 8 mn (l'amalgamation, pendant laquelle le descendant se reforme, durant elle-même 10 mn). La figure 2 montre la décroissance observée; la période obtenue, $T_{1/2} = 78 \pm 2$ mn, est en accord avec la valeur généralement admise (75 mn). On obtient dès le début une droite, ce qui permet seulement d'affirmer que la période de ^{164}Tm ne dépasse pas quelques minutes, conclusion conforme à la seule indication connue : la valeur portée sur la carte des isotopes *General Electric*, édition 1961, $T_{1/2} = 2$ mn.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) P. PARIS et F. DAVID, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 662.
(2) W. E. NERVIK et G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1092.
(3) A. V. KALYANIN, I. YU. LEVENBERG et B. A. YAKOSLEV, *Atomnaya Energ.*, 6, 1959, p. 582.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'acidité du dibenzoylméthane dans l'eau par extrapolation des valeurs obtenues dans des mélanges d'eau et de dioxanne à faibles teneurs en dioxanne.* Note (*) de Mme **Marguerite Laloi** et M. **Michel Rubinstein**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans des mélanges tamponnés d'eau et de dioxanne, on détermine par spectrophotométrie le pK_D défini selon Van Uitert. En portant sur un graphique, en ordonnées, cette fonction de l'acidité du composé, et en abscisses, l'inverse de la constante diélectrique du solvant, on obtient une droite qui permet d'atteindre, par extrapolation, pK_a 8,95 ± 0,04 à 25 ± 0,5° dans l'eau pure.

L. G. Van Uitert, C. G. Haas, W. C. Fernelius et B. E. Douglas ([1]), G. S. Hammond, A. W. Moschel et W. G. Borduin ([2]) ont déterminé très soigneusement par potentiométrie la constante d'ionisation du dibenzoylméthane à 30° dans des solutions aqueuses contenant plus de 40 % de dioxanne. D'autres déterminations de cette acidité ont été faites par la méthode du coefficient de partage, mais à des forces ioniques très élevées ([3]). En vue d'applications ultérieures à des études cinétiques d'hydroxyalcoylation, nous avons cherché à déterminer le pK correspondant dans des milieux à faible teneur en dioxanne permettant une meilleure extrapolation jusqu'à l'eau pure.

La méthode spectrophotométrique qui utilise des concentrations en dibenzoylméthane de l'ordre de M/50 000 permet d'abaisser les concentrations en dioxanne jusqu'à 5 % en volume.

On sait que

$$pK_a = -\log\frac{|A^-|.|H^+|}{|AH|} - \log\frac{\gamma_{A^-}.\gamma_{H^+}}{\gamma_{AH}}. \qquad (1)$$

On détermine facilement le rapport $|A^-|/|AH|$ dans divers tampons par spectrophotométrie.

Si l'on veut obtenir les valeurs de pK_a en termes réels d'activité, il faut connaître avec précision, dans les tampons utilisés

$$-\log|H^+| - \log\frac{\gamma_{A^-}.\gamma_{H^+}}{\gamma_{AH}} = pH - \log\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}. \qquad (2)$$

Malheureusement, dans le domaine qui nous intéresse, il n'existe pas de tampons dont les pH, en termes d'activité, aient été soigneusement déterminés dans les mélanges eau-dioxanne au moyen de piles sans jonction liquide. Nous avons donc choisi trois tampons borate-acide chlorhydrique indiqués par le National Bureau of Standards, de force ionique $\mu = 0,0125$, dont nous avons mesuré l'acidité au moyen d'un pH-mètre Radiometer (4) étalonné sur le borate de sodium 0,01 M ([5]), à électrodes thermostatisées à 25 ± 0°,5.

Van Uitert a montré [6] et Bates vient de confirmer dans un domaine de pH plus étendu [7] que l'effet de milieu sur les potentiels de jonction dépend seulement, en première approximation, de la composition du solvant et non pas de la nature du soluté. Nous avons donc étalonné les électrodes pour quatre teneurs en solvant : 5, 10, 15, 20 cm^3 de dioxanne pour 100 cm^3 de solution, à l'aide d'une solution HCl—NaCl de concentration 0,00625 M en chacun des constituants, c'est-à-dire de force ionique totale $\mu = 0{,}0125$ égale à celle des tampons. On peut ainsi calculer le facteur de correction U_H défini par Van Uitert :

$$(3) \qquad -\log|H^+| = B + \log U_H,$$

$|H^+|$ étant la concentration de HCl et B, le pH indiqué dans les solvants mixtes par l'appareil étalonné sur HCl 0,01 M [8]; on réserve la notation pH aux mesures en solution aqueuse.

Nous désignerons par pK_D le pK obtenu en utilisant les approximations de Van Uitert [6] : $\gamma_{AH} = 1$ et $\log \gamma_{A^-}.\gamma_{H^+} = 2 \log \gamma^{\pm}_{HCl}$, $\gamma^{\pm}_{HCl}$ étant le coefficient moyen d'activité de HCl à la même force ionique et dans le même milieu, obtenu par interpolation des très nombreuses données de Harned et Owen [9]. D'après cette définition et les relations (1) et (3), on a

$$pK_D = -\log\frac{|A^-|}{|AH|} + B + \log U_H + 2\log\gamma^{\pm}_{HCl}.$$

Nous avons recristallisé dans le méthanol un échantillon de dibenzoylméthane préparé au C.E.R.C.O.A. par J. Gilbert selon *Organic Syntheses* [10] (Analyse : calculé %, C 80,35; H 5,35; trouvé %, C 80,53; H 5,40-5,62). Le dioxanne, après purification sur sodium [11], était conforme aux critères du N. B. S. [12]. Nous avons fait nos mesures spectrophotométriques avec un Beckman DU thermostatisé à 25 ± 0,5°.

Les résultats sont résumés ci-dessous :

		Concentration du dioxanne (en vol. %).			
		5.	10.	15.	20.
Fraction molaire		0,0109	0,0225	0,0354	0,049
$\frac{1}{\varepsilon}$		0,0135	0,01435	0,01535	0,0165
pK_D	Tampon 1	9,10	9,28	9,44	9,57
	» 2	9,05	9,24	9,51	9,64
	» 3	9,08	9,28	9,46	9,61
Moyenne		9,08 ± 0,03	9,27 ± 0,03	9,47 ± 0,3$_5$	9,61 ± 0,03$_5$

Si l'on porte sur un graphique le pK en fonction de la fraction molaire en dioxanne, l'extrapolation au zéro est assez ambiguë comme le laissaient prévoir les travaux de Van Uitert [1]. P. S. Gentile, M. Cefola et A. V. Celiano [[13], [14]] qui utilisent également la méthode de Van Uitert, ont montré que si l'on porte les pK_D déterminés dans divers solvants

mixtes et le pK dans l'eau en fonction de l'inverse de la constante diélectrique ε, à température constante, les points représentatifs sont alignés. Si l'on procède ainsi avec les résultats ci-dessus, on obtient une droite dont l'ordonnée pour $1/\varepsilon = 0{,}01273$ donne dans l'eau à $25 \pm 05{,}^{\circ}$:

$$pK_a = 8{,}95 \pm 0{,}04.$$

Comme la plupart des auteurs, nous avons adopté, pour les constantes diélectriques des mélanges d'eau et de dioxanne, les valeurs indiquées par Åkerlof (15); celles de Critchfield (16), plus récentes, sont assez différentes, mais donnent la même valeur pour le pK dans l'eau.

Il serait intéressant de faire les mêmes essais dans un autre solvant. Des mesures dans des mélanges d'eau et de méthanol n'ont pas donné de résultats reproductibles, les solutions étant très instables : on sait, en effet, que le dibenzoylméthane s'associe facilement à l'alcool, surtout en présence des ions Na^+ du tampon (2). Dans un article ultérieur, nous étendrons ces résultats à la benzoylacétone dans d'autres solvants à faibles pourcentages du constituant organique.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 455.
(2) *J. phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1782.
(3) P'ENG ANG et V. M. PESKOVA, *Vestn. Mosk. Univ.*, série II, Khim., 17, 1962, p. 60.
(4) R. G. BATES et V. E. BOWER, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1322.
(5) R. G. BATES, *J. Res. N. B. S.*, 66 A, 1962, p. 179.
(6) G. LEGRAND, VAN UITERT et C. G. HAAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 451.
(7) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(8) R. G. BATES, G. D. PINCHING et E. R. SMITH, *J. Res. N. B. S.*, 45, 1950, p. 418.
(9) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1950, 2e éd.
(10) C. F. H. ALLEN, R. D. ABELL et J. B. NORMINGTON, *Organic Syntheses*, 20, p. 32.
(11) C. BLOCH, *Thèse*, Paris, 1954.
(12) M. E. MAC LEAN, P. T. JENCKS et S. F. ACREE, *J. Res. N. B. S.*, 34, 1946, p. 271.
(13) *J. phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1083.
(14) *Ibid.*, p. 1447.
(15) G. ÅKERLOF et O. A. SHORT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1241.
(16) F. E. CRITCHFIELD, J. A. GIBSON Jr et J. L. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1991.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacement des joints de grains d'un métal, sous l'action d'un courant électrique de forte intensité.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud** et **Jean-Claude Rouais**, présentée par M. René Perrin.

A quelques degrés du point de fusion du cuivre les joints de grains subissent un déplacement orienté par le sens d'un courant électrique traversant le métal.

Un certain nombre d'auteurs ont cherché à mettre en évidence l'influence d'un courant électrique sur un réseau cristallin perturbé. Plusieurs types d'interactions du champ électrique avec les défauts ponctuels du métal (atomes d'impureté, lacunes, interstitiels) ont été envisagés.

Les méthodes expérimentales proposées consistent à placer sur la surface du métal des repères réalisés par rayure mécanique, et à suivre au microscope leur déplacement en fonction du temps, de la température, de l'intensité et du sens du courant [(1), (2), (3)].

Huntington (2) et Friedel [(4), (5)] ont proposé une analyse théorique susceptible de rendre compte des phénomènes observés. Ils font intervenir deux forces opposées s'exerçant sur les ions interstitiels et sur les lacunes ; principalement transfert d'impulsion dû au choc des électrons en ce qui concerne les atomes interstitiels, sollicitation à la fois par le champ électrique et par le flux électronique en ce qui concerne les lacunes. Ainsi s'expliquerait la possibilité d'un changement du sens de déplacement des repères pour une certaine température et pour certains métaux [(1), (3)].

Nous avons supposé qu'à très haute température, les lignes de dislocation étaient le siège d'une formation préférentielle de lacunes. A la limite, près du point de fusion du métal, les lignes de dislocation pourraient être considérées comme des lignes de lacunes. Si cette hypothèse est valable, sous l'effet d'un champ électrique, les « lignes lacunaires de dislocation » doivent se déplacer en bloc sous l'effet d'un champ électrique intense. En particulier les joints de grains, étant des régions à forte concentration en dislocations, pourront être considérés comme les « repères vivants » du déplacement des lacunes. Les « repères inertes » pourront être soit des figures d'attaque de la surface des cristaux, soit les traces des anciens joints de grains.

Le dispositif expérimental comprend une « chambre Vaccutherm Reichert » montée sur microscope métallographique. Elle contient un ruban de cuivre d'épaisseur 0,003 cm, de largeur 0,5 cm, de longueur 3,8 cm, parcouru par un courant électrique continu de densité 10^5 A/cm^2. Une pompe à diffusion de mercure, munie d'un piège à air liquide, maintient dans la chambre une pression inférieure à 0,1 Pascal.

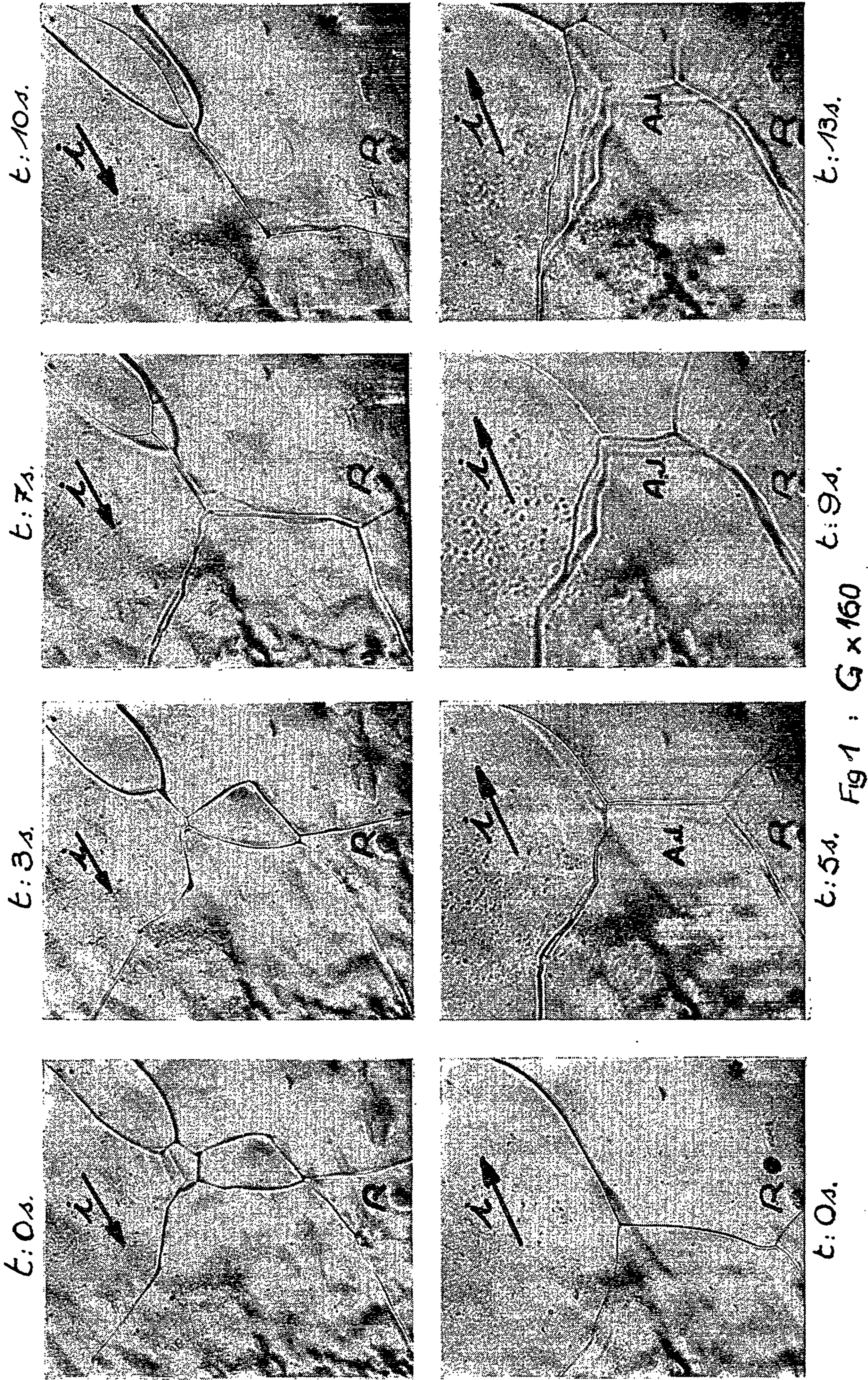


Fig 1 : G × 160

A 1040°C environ, les joints de grains perpendiculaires au sens du courant se déplacent à la vitesse de 0,001 à 0,002 cm/s, dans le sens cathode-anode. Les reproductions photographiques de la figure 1 montrent l'évolution des joints en fonction du temps par rapport au repère inerte R, ou par rapport aux traces successives des anciens joints AJ, pour deux directions inverses du courant.

Le rôle des impuretés se limite à un freinage au départ du joint, phénomène qu'on observe très aisément à l'examen microscopique direct. Le déplacement du joint, et le sens de ce déplacement, sont compatibles avec l'hypothèse de la mobilité des dislocations considérées comme défauts linéaires lacunaires à haute température.

Les déplacements orientés des joints de grains à haute température sous forte densité de courant peuvent trouver des applications diverses, en particulier dans l'élaboration des monocristaux.

(*) Séance du 8 juin 1964.

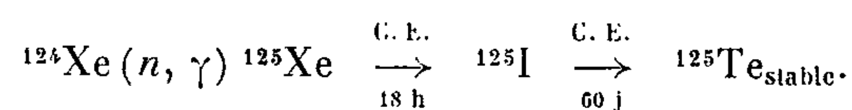
(1) H. WEIVER, *Z. Elektrochem*, 60, 1956, p. 1170.
(2) H. B. HUNTINGTON et A. R. GRONE, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 76-87.
(3) A. R. GRONE, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 88-93.
(4) C. BOSVIEUX et J. FRIEDEL, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 123-136.
(5) FRIEDEL, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 417-425.

(Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon et *Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.)*

RADIOCHIMIE. — *Effet Szilard et Chalmers sur le tétrafluorure de xénon.* Note (*) de MM. **Francis Schroth** et **Jean-Pierre Adloff** [1], transmise par Mlle Marguerite Perey.

La rétention des isotopes radioactifs du xénon dans le tétrafluorure de xénon irradié à l'état solide par les neutrons est en moyenne de 60 %. Au cours de l'hydrolyse acide ou alcaline du produit irradié, ^{125}I formé par capture électronique de ^{125}Xe apparaît entièrement sous forme de periodate. Par électrophorèse sur papier, on met en évidence une forme basique de Xe (VI).

L'irradiation du xénon dans un flux neutronique conduit à l'iode 125 selon les processus [2] :



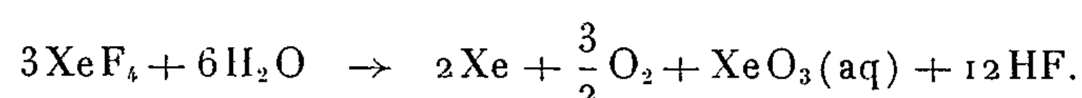
$$^{124}\mathrm{Xe}\,(n,\gamma)\,^{125}\mathrm{Xe} \xrightarrow[18\,\mathrm{h}]{\mathrm{C.E.}} {}^{125}\mathrm{I} \xrightarrow[60\,\mathrm{j}]{\mathrm{C.E.}} {}^{125}\mathrm{Te}_{\mathrm{stable}}.$$

Nous avons soumis à l'irradiation du tétrafluorure de xénon XeF_4 à l'état solide, déterminé la rétention des isotopes radioactifs du xénon et analysé la forme chimique de ^{125}I après hydrolyse du produit irradié.

XeF_4 possède une résistance remarquable au rayonnement γ [3], ce qui permet des irradiations dans un flux relativement intense. Des échantillons de quelques dizaines de milligrammes de XeF_4 introduit par sublimation dans des capillaires de quartz soigneusement dégazés, ont été irradiés en l'absence d'air pendant 4 jours dans un flux thermique de 3.10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}. Au moment de l'analyse subsistent seulement les isotopes radioactifs du xénon de masses 125 et 133 (5,3 jours). L'activité de ^{125}I est maximale 5 jours environ après la fin de l'irradiation.

Les capillaires sont brisés et les radioisotopes du xénon libérés par effet Szilard et Chalmers sont recueillis dans une chambre d'ionisation : on mesure un courant d'ionisation i_1. Le solide irradié est ensuite soumis à une hydrolyse ou à l'action du mercure. On mesure de la même manière le courant d'ionisation i_2 dû au xénon libéré au cours de la réaction chimique. Les solutions d'hydrolyse sont analysées par électrophorèse sur papier à fibre de verre dans un champ de 53 V/cm durant 12 mn; l'électrolyte est la soude 0,1 N. Dans ces conditions, les déplacements vers l'anode de I^-, IO_3^- et IO_4^- sont respectivement 16, 5 et 0 cm.

Rétention des isotopes du xénon. — L'hydrolyse acide ou alcaline de XeF_4 s'écrit [[4], [5]] :



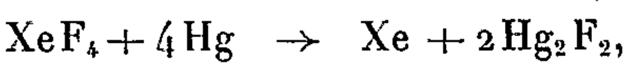
$$3\,XeF_4 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Xe + \frac{3}{2}O_2 + XeO_3(aq) + 12\,HF.$$

Nous définissons la rétention R comme la fraction de l'activité totale de ^{125}Xe + ^{133}Xe retenue dans XeF_4 sans préjuger l'état de ^{125}Xe et

de ^{133}Xe (formes chimiques, fixation dans le réseau, adsorption, etc.). Tenant compte de la réaction précédente, on a

$$R = \frac{\frac{3}{2} i_2}{i_1 + \frac{3}{2} i_2}.$$

Dans le cas de la décomposition de XeF_4 par le mercure selon (6) :



$$XeF_4 + 4\,Hg \rightarrow Xe + 2\,Hg_2F_2,$$

la rétention est

$$R = \frac{i_2}{i_1 + i_2}.$$

Les résultats de plusieurs expériences sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

i_1 (10^{-10} A).	i_2 (10^{-10} A).	Réactif.	R (%)
8,74	5,30	NaOH 0,1 N	47,6
8,06	4,10	NaOH N	43,3
6,30	4,90	NaOH N	53,8
4,65	8,05	NaOH N	72,2
5,55	9,45	H_2SO_4 6 N	71,8
6,40	10,8	Hg	62,8

État chimique de ^{125}I *après hydrolyse de* XeF_4. — L'iode 125 apparaît principalement sous forme de periodate $^{125}IO_4^-$. Une faible quantité de $^{125}I^-$ décroît avec l'augmentation de la durée écoulée entre la fin de l'irradiation et la réaction d'hydrolyse, et disparaît après une semaine lorsque ^{125}Xe a entièrement décru. $^{125}I^-$ est donc formé à partir de $^{125}XeO_3$ en solution.

Les analyses électrophorétiques ont mis en évidence le comportement inattendu du produit d'hydrolyse de XeF_4 (ou acide « xénique ») qui migre en milieu acide vers la cathode (tableau II). Ces expériences démontrent le caractère basique de Xe (VI) en solution; l'ion formé par hydrolyse acide peut être XeO_2^{2+}, XeO^{4+} ou même Xe^{6+} selon les formules proposées pour l'acide xénique (4).

TABLEAU II.

Milieu d'hydrolyse.	Électrolyte.	Durée (mn).	Déplacement.
NaOH N	NaOH 0,1 N........	10	Nul
NaOH N	NaOH N...........	10	»
H_2SO_4 6 N	H_2SO_4 0,1 N........	5	1 cm vers la cathode
H_2SO_4 6 N	H_2SO_4 0,1 N........	25	5 » » »

Discussion. — Au cours de l'irradiation, XeF_4 est soumis à un flux de rayonnement γ de 8.10^6 r/h. La rétention mesurée des radioisotopes du xénon est la résultante des processus suivants :

a. Rétention « vraie » après effet Szilard et Chalmers accompagnant la réaction de capture radiative, due à la non-rupture des liaisons Xe—F au moment du recul ou au retour sous la forme moléculaire initiale de ^{125}Xe et ^{133}Xe;

b. Décomposition radiolytique de XeF_4 en $XeF_2 + F_2$ ou $Xe + 2F_2$. Le xénon peut être le siège d'une réaction (n, γ) à l'état gazeux ou en étant retenu dans XeF_4;

c. Recombinaison du xénon et du fluor en phase gazeuse sous l'effet du rayonnement γ. Mackenzie et Wiswall (3) ont observé la formation de XeF_2 et XeF_4 au cours de l'irradiation par le rayonnement γ de ^{60}Co d'un mélange de $Xe + 3F_2$. Des atomes de ^{125}Xe ou ^{133}Xe peuvent participer à la recombinaison, augmentant la rétention.

Les résultats préliminaires exposés dans cette Note ne permettent pas de définir l'importance des divers processus dans la rétention. Les écarts des valeurs expérimentales peuvent être dues à une rétention « physique » du radioxénon dans le réseau de XeF_4. Des purifications par sublimation de XeF_4 irradié, analogues à celles décrites par Starke et Gunther (7), permettraient la mesure du radioxénon présent à l'état élémentaire.

La seule forme chimique de l'iode produit par irradiation de XeF_4 correspond au degré d'oxydation (VII) de l'élément. ^{125}I produit par capture électronique de ^{125}Xe sous forme élémentaire ou de $^{125}XeF_4$, présente le même comportement. La capture est suivie de photons γ partiellement convertis et ^{125}I est créé avec une charge positive très élevée (2). L'iode est maintenu à son degré d'oxydation maximal par la présence du fluor, et l'hydrolyse de IF_7 éventuellement formé, conduit au periodate.

Du point de vue pratique, l'hydrolyse de XeF_4 irradié permet la préparation de $^{125}IO_4^-$ avec une activité spécifique très élevée.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat avec le C. E. A.

(2) F. Schroth et J.-P. Adloff, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) D. R. Mackenzie et R. H. Wiswall, *in* H. H. Hyman, *Noble Gas Compounds*, The University of Chicago Press, Chicago, 1963, p. 81.

(4) S. M. Williamson et C. W. Koch, *Ibid.*, p. 158.

(5) J. G. Malm, B. D. Holt et R. W. Bane, *Ibid.*, p. 167.

(6) A. D. Kirshenbaum, L. V. Streng, A. G. Streng et A. V. Grosse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 360.

(7) K. Starke et E. Gunther, *Radioch. Acta*, 2, 1964, p. 159.

(*Centre de Recherches nucléaires, Département de Chimie nucléaire, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la concentration sur la valeur de la masse moléculaire mesurée par équilibre de sédimentation en gradient de densité.* Note (*) de M. **Marcel Jacob**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'étude de polymères de synthèse en mélange de solvants organiques, la valeur de la masse moléculaire obtenue par équilibre de sédimentation en gradient de densité (1) dépend fortement de la concentration et du remplissage de la cellule. On propose une nouvelle représentation graphique des résultats expérimentaux, qui permet d'obtenir une extrapolation linéaire. Deux exemples expérimentaux illustrent la méthode.

Dans un récent article (2) il a été montré que pour déterminer la masse moléculaire à partir de la largeur de la bande d'équilibre dans une expérience de sédimentation en gradient de densité, il fallait extrapoler à concentration nulle pour éliminer les interactions entre molécules dissoutes. Des résultats expérimentaux récents [(3), (4)] montrent que quand on porte l'inverse de la masse apparente en fonction de la concentration, la courbe obtenue présente une forte courbure dans le domaine des faibles concentrations. Ceci rend l'extrapolation difficile et de ce fait limite l'intérêt de la méthode. Ce résultat est assez surprenant, car dans les mesures de diffusion de la lumière effectuées dans les mêmes conditions de concentration, les points obtenus en portant $C/(R-R_0)$ en fonction de C s'alignent parfaitement. Il ne semble donc pas qu'il s'agisse d'un effet lié à l'existence de termes de rang supérieur dans le développement du viriel, mais du résultat d'approximations ou d'une représentation graphique inadéquate. Nous avons donc essayé de reprendre le problème des effets de la concentration en supposant que seul le second coefficient du viriel A_2 est important dans l'expression du potentiel chimique et en cherchant à limiter autant que possible les approximations dans le calcul. La courbe d'équilibre a pour équation

$$-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma_0^2} = \operatorname{Log}\frac{c}{c_m} + 2\,\mathrm{AM}(c-c_m), \tag{1}$$

où

$$\sigma_0^2 = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{M}\lambda}, \qquad \text{avec} \quad \lambda = \bar{v}_s\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_{\text{eff}}\omega^2 r_0. \tag{1'}$$

Elle n'est plus gaussienne et l'on calcule facilement la distance 2σ entre ses points d'inflexion par la relation (2)

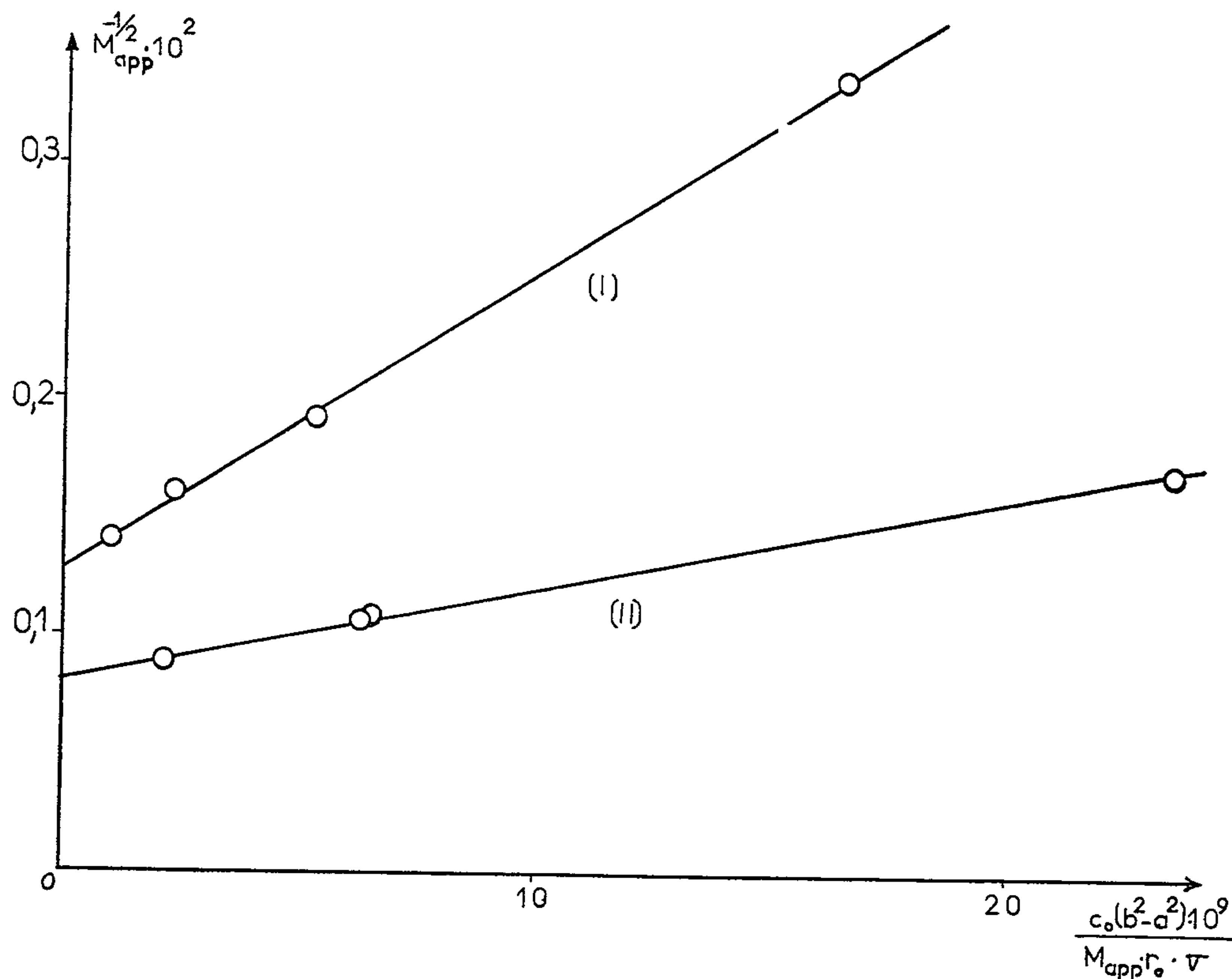
$$\sigma = \sigma_0(1 + 2\,A_2\,\mathrm{M}\,c_i),$$

où c_i est la concentration aux points d'inflexion de la courbe expérimentale.

Si nous définissons à partir de σ et en utilisant la relation (1') une quantité que nous appellerons M_{app}, on obtient

$$M_{app}^{-\frac{1}{2}} = M^{-\frac{1}{2}}(1 + 2A_2Mc_i), \tag{3}$$

c_i n'étant pas une quantité facilement accessible expérimentalement, il faut maintenant relier c_i à la quantité de polymère contenue dans la cellule. Pour ce faire, nous serons obligé de passer par un intermédiaire de calcul, à savoir la concentration c_m au sommet de la bande. En portant dans la relation (1), $r - r_0 = \sigma$, $c = c_i$, on obtient grâce à (2) et en négligeant les termes en c_m^2, $c_i = c_m e^{-1/2}$.



Extrapolation à concentration nulle des valeurs de M_{app} mesurée.
Droite (I) : Polystyrène : $M_{s,0}$ = 610 000.
Droite (II) : Polyméthacrylate de méthyle $M_{s,0}$ = 1 540 000.

Pour relier c_m à c_0, nous admettrons qu'on peut obtenir la courbe correspondant à une concentration finie à partir de la courbe de Gauss théorique obtenue pour $A_2 = 0$ par deux transformations successives :

a. En gardant l'allure gaussienne de la courbe, on passe de σ_0 à σ tout en maintenant la quantité de polymère constante. La concentration au sommet c'_m de la courbe ainsi obtenue a pour valeur

$$c'_m = \frac{c_0(b^2 - a^2)}{(8\pi)^{\frac{1}{2}} r_0 \sigma},$$

où a et b sont les abscisses du ménisque et du fond de la cellule, σ_0 la concentration initiale de polymère.

b. En maintenant la valeur de σ, on déforme la courbe précédente pour qu'elle obéisse à l'équation (1). En intégrant l'équation (1) pour calculer la quantité de polymère q_0 contenue dans la cellule, on obtient l'égalité

$$\mathrm{A}q_0=\int_a^b cr\,dr=r_0\int_a^b c\,dr-\sigma_0^2\int_a^b(1+\alpha c)\,dc,$$

alors que pour la courbe gaussienne intermédiaire

$$\mathrm{A}q_0=\int_a^b c'r\,dr=r_0\int_a^b c'\,dr-\sigma^2\int_a^b dc'.$$

Comme les concentrations en a et b sont nulles, on en déduit

$$\int_a^b c\,dr=\int_a^b c'\,dr,$$

c'est-à-dire que les surfaces des deux courbes sont égales. Les deux courbes étant symétriques par rapport à la droite $r=r_0$, on a aussi

$$\int_a^{r_0} c\,dr=\int_a^{r_0} c'\,dr,$$

d'où l'on déduit facilement que

$$\sigma^2 c'_m-\sigma_0^2 c_m=\int_a^{r_0}(c'-c)\,r\,dr$$

et, en posant $r=r_0+\delta$,

$$\sigma^2 c'_m-\sigma_0^2 c_m=\int_{a-r_0}^{0}(c'-c)\,\delta\,d\delta.$$

Il semble légitime d'admettre que cette quantité est très petite, et de la négliger. En effet, la différence $(c'-c)$ changeant de signe quand δ passe de 0 à $a-r_0$, l'intégrale se présente comme une différence entre deux quantités elles-mêmes petites. Nous poserons donc

$$\sigma^2 c'_m=\sigma_0^2 c_m,$$

ce qui permet, tous calculs faits, d'arriver à la relation

$$\mathrm{M}_{\mathrm{app}}^{-\frac{1}{2}}=\mathrm{M}^{-\frac{1}{2}}\left[1+\mathrm{K}\frac{c_0(b^2-a^2)}{\mathrm{M}_{\mathrm{app}}r_0\sigma}\right], \tag{4}$$

avec

$$\mathrm{K}=\frac{2\mathrm{A}_2\mathrm{M}^2 e^{-\frac{1}{2}}}{(8\pi)^{\frac{1}{2}}}=0,244\,\mathrm{AM}^2.$$

Il suffit donc de porter $M_{app}^{-1/2}$ en fonction de $c_0(b^2 - a^2)/M_{app} r_0 \sigma$ et de déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. Nous avons utilisé cette représentation pour exploiter des résultats expérimentaux obtenus avec un polystyrène de $M_w = 5,3.10^5$ et un polyméthacrylate de méthyle de $M_w = 6,5.10^5$. Ce travail sera publié prochainement ([3]). Sur la figure nous avons représenté les droites obtenues. Les masses extrapolées à concentration nulle sont en bon accord avec les masses déterminées par diffusion de la lumière lorsqu'on tient compte de la solvatation. On trouve pour le polystyrène $M = 5,3.10^5$ et pour le polyméthacrylate de méthyle $7,8.10^5$, la différence étant de l'ordre des erreurs expérimentales.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) J. E. HEARST et J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 999.
([2]) J. DAYANTIS et H. BENOIT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2771.
([3]) M. JACOB, J. DAYANTIS et H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 1964 (à paraître).
([4]) J. DAYANTIS et H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 1964 (sous presse).

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polycondensation du ferrocène et du méthanal.* Note (*) de M. **Henri Valot**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation du ferrocène et du paraformaldéhyde permet d'obtenir deux polycondensats, l'un soluble, l'autre insoluble, du type polyferrocénylène-méthylène. Mode de préparation, étude de la structure du polycondensat soluble.

En 1955, Weinmayr [(1), (2)] faisant réagir le ferrocène avec du paraformaldéhyde dans l'acide fluorhydrique anhydre, et, en 1956, Nesmeyanov et Kritskaya (3) condensant le ferrocène et le formaldéhyde en solution aqueuse, en présence d'acide sulfurique concentré, ont obtenu un produit que Rinehart et coll. [(4), (5)] ont reconnu être le diferrocényl-1.2 éthane.

Récemment Pauson et Watts (6) ont montré que la condensation du ferrocène et du paraformaldéhyde dans l'acide sulfurique concentré conduit à la formation de diferrocénylméthane accompagné de traces de diferrocényl-1.2 éthane.

Reprenant cette dernière réaction nous avons constaté qu'elle conduit aussi à des produits polycondensés.

Une solution de 2 g de paraformaldéhyde (0,066 mole de méthanal) dans 100 ml d'acide sulfurique concentré est ajoutée à 9,3 g (0,05 mole) de ferrocène. Après 2 h d'agitation à la température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans 200 ml d'eau glacée, puis neutralisé à l'ammoniaque afin de ramener les produits de réaction de la forme ferricinium à la forme ferrocène (7). Le précipité obtenu est lavé, séché, extrait à l'éther et au benzène. La solution benzénique est versée lentement dans de l'éther de pétrole (fraction 40-70°C) : le précipité est filtré et séché.

Nous obtenons 4,63 g d'un produit brun clair, légèrement triboélectrique, très soluble dans le benzène, le toluène, les solvants chlorés et la pyridine, peu soluble dans le diméthylformamide et insoluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone et les hydrocarbures aliphatiques. Il brunit à partir de 150°C et vers 170°C donne une masse brun rouge visqueuse.

Sa composition élémentaire est

$$C = 67,12\,\% ; \quad H = 5,66\,\% ; \quad Fe = 27,01\,\%$$

et sa masse moléculaire, déterminée par distillation isotherme dans le benzène est

$$M = 4800.$$

Le spectre d'absorption infrarouge de cette substance montre des bandes d'absorption à :

— 3,25, 7,1, 8,4 et 12,3 μ, correspondant au système ferrocène;

— 9,08 et 10,5 μ, indiquant la non-substitution d'un cycle cyclopentadiényle du système ferrocène ([8]). Ces bandes ont une intensité relative plus faible que dans le cas du diferrocénylméthane;

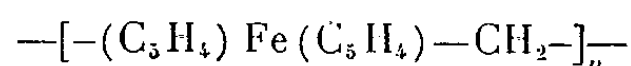
— 10,80-10,90 μ, indiquant, selon Rosenblum et coll. ([9]) une disubstitution homoannulaire en position 1.2 du système ferrocène;

— 3,5, 6,75-6,80, 6,85, 8,20, 9,65 et 9,80 μ, présentes dans les spectres d'absorption du diferrocénylméthane et du diferrocényl-1.2 éthane;

— 7,75 μ, présente dans le spectre d'absorption du diferrocénylméthane;

— 2,95 μ, correspondant à des hydroxyles.

Ces données analytiques indiquent nettement qu'il ne s'agit pas du poly-ferrocénylène-méthylène idéal



$$-[-(C_5H_4)\,Fe\,(C_5H_4)-CH_2-]_n-$$

dont la composition centésimale est

$$C = 66,70\ \%;\qquad H = 5,09\ \%;\qquad Fe = 28,20\ \%.$$

Cependant sans pouvoir déterminer exactement la structure de ce produit il est néanmoins possible d'en avoir un aperçu.

D'une part, il est probable que certains motifs ferrocènes soient liés les uns aux autres par des ponts éthano, du fait que, lors de cette réaction, il se forme toujours un peu de diferrocényl-1.2 éthane.

D'autre part la présence dans le spectre d'absorption des bandes à 9,08 et 10,5 μ atténuées et d'une bande à 10,90 μ permettent de penser que, outre d'éventuels motifs ferrocènes terminaux monosubstitués, certains de ceux placés dans la chaîne n'en font partie que par un seul cycle cyclopentadiényle (disubstitution 1.2). Certains motifs ferrocènes sont certainement tri- ou tétrasubstitués (1.1'.2 ou 1.1'.2.2') portant ainsi soit des chaîne latérales, soit simplement des groupes hydroxyméthyles.

La présence de ces groupes hydroxyméthyles latéraux, permettant une réticulation ultérieure est très probable, car, lors de la réaction, il se forme un polycondensat insoluble (1,25 g) de composition élémentaire

$$C = 55,72\ \%;\qquad H = 4,92\ \%;\qquad Fe = 25,11\ \%$$

dont le spectre d'absorption infrarouge, très difficile à interpréter semble montrer, outre toutes les bandes d'absorption que nous avons observées pour le polymère soluble, une réticulation importante provenant de la réaction des groupes hydroxyméthyles d'une chaîne avec des motifs ferrocènes d'une autre.

Le polymère soluble présente des propriétés d'oxydoréduction analogues à celles du ferrocène.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) V. WEINMAYR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3009.
(2) V. WEINMAYR, U. S. P. nº 2.694.721; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 15955.
(3) A. N. NESMEYANOV et I. I. KRITSKAYA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Odtel Khim. Nauk*, 1956, p. 253.
(4) K. L. RINEHART, C. J. MICHEDA et P. A. KITTLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3162.
(5) K. L. RINEHART, C. J. MICHEDA et P. A. KITTLE, *XVIIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Munich, 1959.
(6) P. L. PAUSON et W. E. WATTS, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3880.
(7) M. RAUSCH, H. VOGEL et H. ROSENBERG, *J. Chem. Educ.*, 34, 1957, p. 268.
(8) M. ROSENBLUM et R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5443.
(9) M. ROSENBLUM, W. G. HOWELLS, A. K. BANERJEE et C. BENNETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2726.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la réaction de la semicarbazide sur l'acide déhydroascorbique.* Note (*) de MM. **Charles Prévost** et **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage en milieu acide ou alcalin, les semicarbazones des acides β-cétoniques se cyclisent en pyrazolines-5-one. Par ébullition prolongée à reflux, dans la soude diluée, les semicarbazones des acides α-cétoniques fournissent des as-triazines-3.5-dione. La semicarbazone de l'acide déhydroascorbique donne ces deux sortes d'hétérocycles, dans des conditions qui ont été déterminées. Dans ce travail, la cyclisation en pyrazoline-5-one est envisagée.

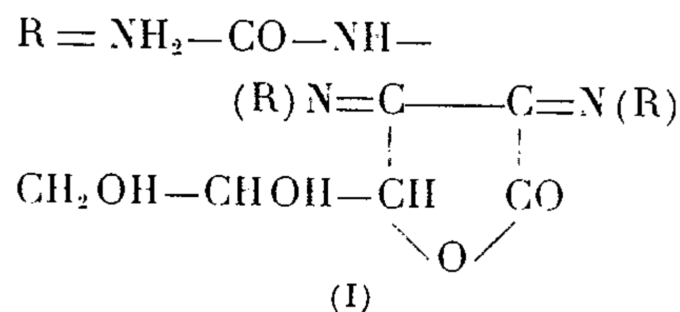
En mélangeant à 20°C, en milieu acétique ou chlorhydrique dilué, de l'acide déhydroascorbique et une quantité au moins double de semicarbazide, on précipite lentement un corps cristallisé en aiguilles jaunes, se décomposant sans fondre au-dessus de 260°C, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, soluble dans les solutions aqueuses au-dessus de pH 9. L'analyse correspond à la formule brute $C_8H_{12}O_6N_6$, pour laquelle trois structures sont possibles : lactone, pyrazolone et dioxytriazine.

La dernière forme est la moins probable, les réactions de déshydratation en dioxytriazine n'intervenant en solution aqueuse qu'au-dessus de pH 13 [1]. L'étude des caractères polarographiques et spectrophotométriques des solutions de (I) permet de choisir entre les structures précédentes : de pH 4 à pH 12, la variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH et la position des bandes dans l'ultraviolet s'accordent avec l'existence d'un sel possédant deux fonctions semicarbazones :

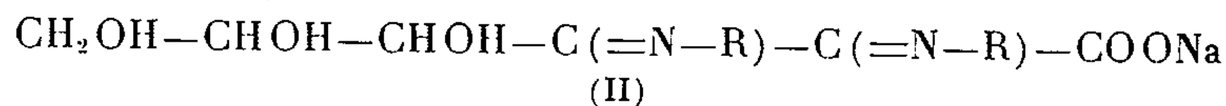
— l'une, excitée par la présence d'un carboxyle en α, comparable à la semicarbazone de l'acide glyoxylique (260 mμ à pH 4);

— l'autre, non excitée, analogue à la semicarbazone de l'aldéhyde glycolique (225 mμ à pH 4).

Ces résultats, ainsi que le titrage en retour à 25°C, qui, après alcalinisation modérée, met en évidence une acidité forte, tendent à attribuer à la semicarbazone et à son sel les structures (I) et (II).



(I)



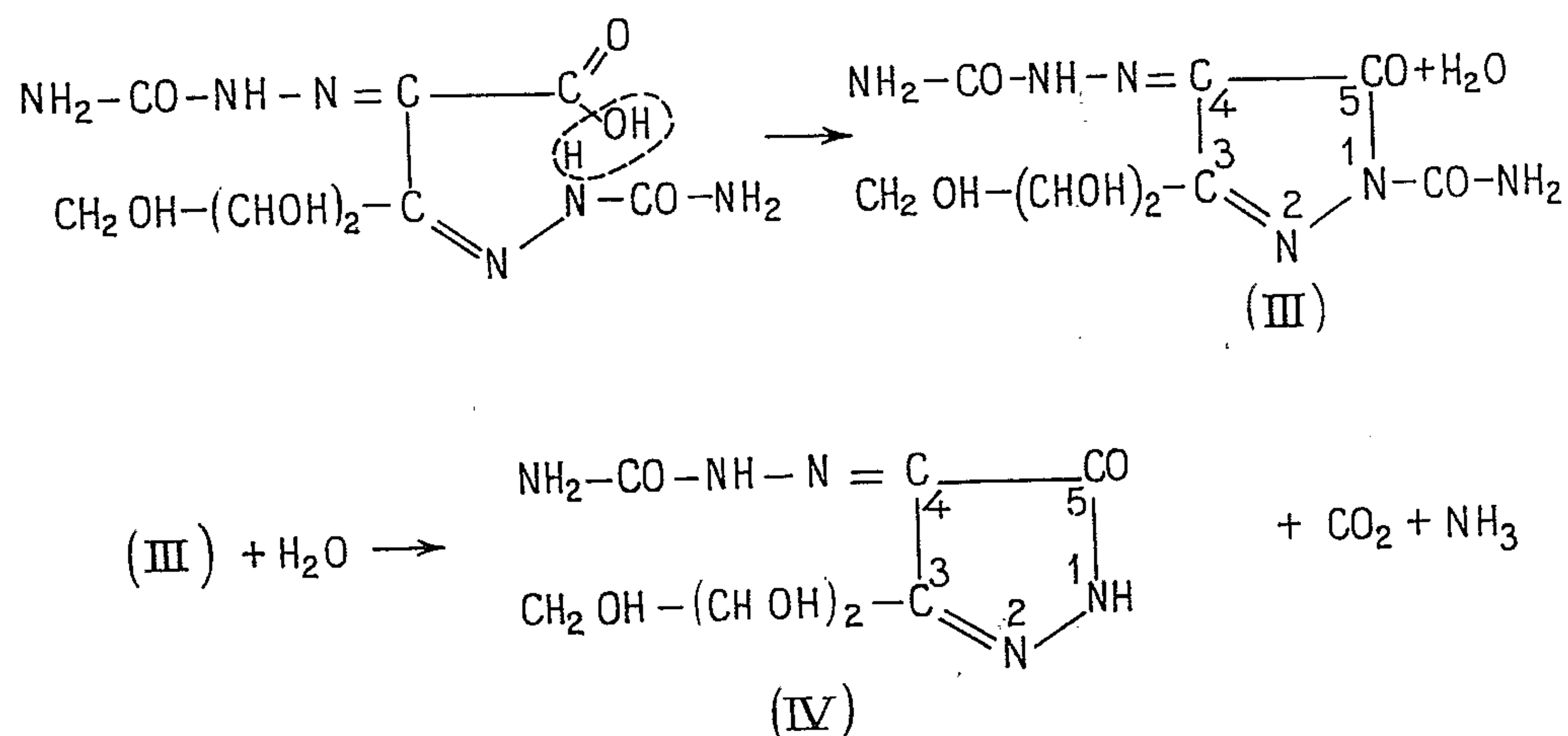
(II)

(II) proviendrait de l'ouverture du cycle lactonique; dans des conditions comparables, ni un cycle pyrazoline, ni un cycle triazine ne seraient altérés.

Le sel (II) a été isolé : la semicarbazone (I) est dissoute à 25°C, dans le minimum de soude N/2; puis additionnée d'un volume dix fois supérieur de méthanol. Dans cette solution, l'éther éthylique précipite un sel jaune, cristallin, correspondant à la formule brute $C_8H_{13}O_7N_6Na$, H_2O, fondant à 217°C. Les solutions aqueuses sont équivalentes aux solutions obtenues par alcalinisation modérée de (I), dont le comportement polarographique et spectrophotométrique a été décrit entre pH 4 et pH 12. En dehors de ces limites de pH, un processus de cyclisation intervient.

CYCLISATION EN PYRAZOLINE-5-ONE. — La formation des pyrazolines-5 one à partir des β-cétoesters non substitués et des hydrazines monosubstituées est générale en milieu acide ou alcalin [(2) à (4)]. Il a été précisé que, avec la semicarbazide, le substituant sur le N/1 s'éliminait facilement (5).

En faisant réagir la semicarbazide et l'acide déhydroascorbique en milieu chlorhydrique dilué, à 80°C, (I) ne précipite pas. La solution obtenue présente une acidité faible titrable et une fonction très réductible à l'électrode à goutte. Elle perd un CO_2 par molécule d'acide déhydroascorbique initial et un NH_3, visible sur la courbe de titrage-aller, après l'acidité faible. Ce comportement s'accorde avec le schéma de réaction :



En milieu acide, le chauffage à 80°C est nécessaire pour ouvrir la lactone (I); en partant du sel alcalin (II), il devient inutile. Ainsi, en tampon ammoniacal, pH 9,30 et à 20°C, la fraction cyclisée (IV) correspond à 10 % ($E_{1/2}$ = — 0,70 V(6), ε = 1 000 à 380 mμ), alors que le sel linéaire (II) présente 90 % ($E_{1/2}$ = — 1,63 V, ε = 16 500 à 230 mμ et 14 500 à 255 mμ), l'acidification de la solution conduit, à 20°C, suivant le pH, soit à (III), soit à (IV) purs.

La réaction de décarbamidation est aisément suivie par polarographie : en effet, si (III) et (IV) présentent les mêmes spectres en milieu acide, les $E_{1/2}$ de leurs vagues de réduction sont différents : $E_{1/2}$ = — 0,21 V

pour (IV) et — 0,68 V pour (III), à pH 1,95. C'est une réaction d'ordre 1 par rapport à (III). En tampon acétique, à pH 4,0, sa vitesse est nulle, même à 60°C. En milieu chlorhydrique dilué, à 23°C, les valeurs suivantes ont été obtenues :

pH 1,35, $k = 5,15.10^{-2}\ \text{mn}^{-1}$, $t_{\frac{1}{2}} = 13$ mn 30 s,

pH 1,95, $k = 2,44.10^{-2}\ \text{mn}^{-1}$, $t_{\frac{1}{2}} = 28$ mn 30 s.

Préparation de (III). — (I) est dissous dans la quantité minimale d'ammoniaque ($d = 0,925$). Chauffer à 80°C pour faciliter la dissolution, acidifier vers pH 4 par l'acide sulfurique; diluer au dixième dans l'alcool; refroidir; le sulfate d'ammonium insoluble est filtré; dans le filtrat, l'éther éthylique précipite une poudre cristalline jaune pâle, se décomposant avec dégagement gazeux à 146°C, très soluble dans l'eau. Son analyse correspond à la formule : $C_8H_{12}O_6N_6$.

Préparation de (IV). — Procéder comme pour (III) mais, après élimination du sulfate d'ammonium à pH 4, acidifier à pH 2 et chauffer pendant 1 h à reflux. Par addition d'éther éthylique, on précipite une poudre blanche, cristalline, se décomposant avec dégagement gazeux à 120°C, très soluble dans l'eau. L'analyse donne la formule : $C_7H_{11}O_5N_5$.

Le sel de sodium de (IV) a été obtenu en maintenant à ébullition à reflux pendant 2 h une solution de (I) dans un milieu méthanol-soude diluée. L'addition d'éther éthylique à la solution refroidie précipite un sel brun correspondant à la formule : $C_7H_{10}O_5N_5Na$, 1,5 H_2O, qui fond avec décomposition à 173°C.

PROPRIÉTÉS DES PYRAZOLINES-5 ONES OBTENUES. — Elles confirment les formules avancées.

1° *Spectre ultraviolet*. — La molécule et l'ion (IV) possèdent deux bandes distinctes : $\varepsilon = 16\,700$ à 298 mμ et $\varepsilon = 10\,700$ à 380 mμ. Tous les spectres passent par un point isobestique situé à 317 mμ. L'effet bathochrome très prononcé qui se manifeste par alcalinisation paraissant supérieur à celui consécutif à une simple ionisation, il doit s'agir plutôt d'une réaction de tautomérie du type : —CO—NH ⇌ —C(OH)=N— [7].
Deux faits sont en faveur de cette interprétation :

— Les solutions acides de (IV) ne réagissent pas avec $FeCl_3$ alors qu'au-dessus de la neutralité apparaît une coloration rouge.

— Avec (III) l'équilibre lactame ⇌ lactime est impossible : le spectre demeure invariable quand le pH augmente, le maximum d'absorption demeurant à 295 mμ; pas de coloration avec $FeCl_3$.

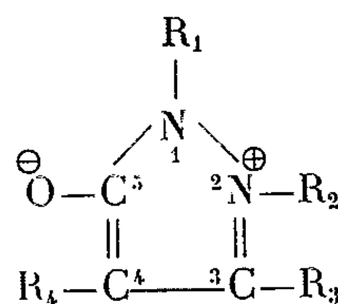
2° *Polarographie*. — Seule la liaison >C=N— extranucléaire est réductible à l'électrode à goutte, suivant un processus biélectronique. Il est admis d'ailleurs que le cycle des pyrazolines-5-one est peu réductible et

il est improbable qu'il s'agisse de la réduction du carbonyle cyclique à des potentiels aussi positifs.

(IV) est beaucoup plus réductible que (III) : $E_{1/2} = -0,21$ V au lieu de $E_{1/2} = -0,70$ V à pH2. Les $E_{1/2}$ de (III) sont confondus avec ceux correspondant à la vague la plus réductible de (II). Ainsi le schéma de réaction est valable : la cyclisation affecte le carboxyle et la molécule de semicarbazone la moins réductible, située en β. La polarographie de (IV) présente quelques anomalies : les valeurs des $E_{1/2}$ varient anormalement avec la concentration. Par alcalinisation au-dessus de pH 7, suivie de réacidification, ou par évolution spontanée en milieu acide, il apparaît une seconde vague plus négative ($E_{1/2} = -0,40$ V à pH 1,40), dont la hauteur correspond au quart de la hauteur totale, sans que le spectre en soit affecté.

3° *Potentiométrie.* — Généralement, les pyrazolines-5-one possèdent des propriétés à la fois acides et basiques ([7]). La courbe de titrage de (IV) par la soude montre une acidité de pK 7,35. Un titrage en retour fournit la même valeur, ce qui exclut toute réaction de dégradation. Cette valeur du pK, confirmée par spectrophotométrie ultraviolette s'accorde avec les valeurs observées avec les pyrazolines-5-one possédant une fonction —C(OH)=N—.

Par contre, (IV) ne présente pas de caractère basique notable, ce qui concorde avec les résultats obtenus par Veibel : toute double substitution sur le C^4 s'oppose à l'acquisition par la molécule d'une structure type bétaïne, responsable de la basicité :



(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) J. Bougault, *Ann. Chim.*, 5, 1916, p. 317.

([2]) Gagnon, Boivin et Paquin, *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1025.

([3]) Sumpter et Wilken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1980.

([4]) R. Wiley et P. Wiley, *Pyrazolones, pyrazolidones and derivatives*, Interscience publishers, 1964, p. 28.

([5]) Satish Chandra De, *Quart. J. Indian Chem. Soc.*, 3, 1926, p. 30; 5, 1928, p. 459; 7, 1930, p. 473.

([6]) Par rapport à l'électrode à calomel saturée.

([7]) Veibel, Kjaer et Plejl, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 1283.

([8]) Veibel, Eggersen et Linholt, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 1066; 8, 1954, p. 758.

(Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques propriétés cristallographiques des produits de la réduction du chlorure de bore par le zinc.* Note (*) de MM. **Maurice Picon**, **Philippe Pichat** et **Jean Cueilleron**, présentée par M. Champetier.

La réduction de BCl_3 par Zn à basse température montre l'existence d'une phase quadratique prédominante, qui pourrait être un composé interstitiel de zinc dans le bore quadratique. Par élévation de température, on observe une transformation de cette phase quadratique en phase α. Quand la réduction a lieu à une température supérieure à 750°C, les produits obtenus sont amorphes. Quelques données expérimentales sont indiquées à propos des conditions de formation des diverses phases obtenues.

Les échantillons de bore soumis à examen ont été obtenus en réduisant le chlorure de bore par le zinc à des températures comprises entre 600 et 1000°C (exceptionnellement 1300°C pour un échantillon), et sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

On a effectué un premier examen cristallographique d'ensemble portant d'une part sur les produits bruts obtenus au cours de 20 manipulations réalisées sous des conditions diverses de température, et d'autre part sur les produits élaborés à partir des précédents par différents traitements thermiques.

L'étude des diagrammes de Debye et Scherrer (radiation Cu K_α) permet de rattacher les raies enregistrées aux groupes suivants :

1. Forme α. — Les raies permettant de caractériser cette forme correspondent en tous points au diagramme publié par Decker et Kasper pour la forme α du bore [1]. Les échantillons les plus riches en α comportent plus de 30 raies du diagramme précédent, et leur densité est en bon accord avec la valeur théorique.

2. Forme quadratique. — Le spectre de cette forme, qui représente dans plusieurs échantillons la seule phase cristallisée, comporte environ 25 raies mesurables qui toutes peuvent être indexées en fonction d'une maille quadratique ayant pour paramètres : $a = 9{,}006 \pm 0{,}008$ Å, $c = 5{,}062 \pm 0{,}005$ Å. Or les paramètres de la maille retenue par Hoard, Hughes et Sands [2] pour le bore quadratique sont : $a = 8{,}75$ Å, $c = 5{,}06$ Å, valeurs considérées comme plus probables que celles indiquées initialement pour cette forme : $a = 8{,}93$ Å, $c = 5{,}06$ Å [3]. Bien que ces dernières valeurs se rapprochent beaucoup de nos propres mesures, il semble probable que le corps obtenu soit un composé interstitiel. En effet, d'une part sa densité est voisine de 2,70 (densité théorique de la forme quadratique : 2,3), d'autre part il comporte une importante proportion de zinc évaluée spectrographiquement à près de 20 % [4]. Ces données s'accordent assez bien avec l'hypothèse d'un bore quadratique dont les deux trous tétraédriques seraient occupés par des atomes de zinc, ce qui

conduirait alors à une formule stœchiométrique $B_{25}Zn$. Mais il convient de noter ici que les produits examinés présentent des variations importantes de densité d'un échantillon à l'autre et à l'intérieur même d'un échantillon donné. On observe généralement des densités comprises entre 2,75 et 2,60 (exceptionnellement 2,50) sans que cela paraisse entraîner sur les paramètres, de variations certaines (densité théorique de la forme $B_{25}Zn$: 2,70). Il est vrai qu'il semble difficile, compte tenu de la structure microcristalline des produits étudiés, de savoir si les variations de densité observées sont dues à des écarts de la phase quadratique par rapport à la composition stœchiométrique supposée, ou si elles sont dues simplement à la présence d'une phase amorphe plus ou moins riche en zinc. Une telle phase accompagne d'ailleurs toujours la formation de la phase quadratique et son importance paraît justement augmenter quand diminue la proportion de zinc. De toute manière il ne semble pas que ces problèmes puissent être résolus autrement que par une étude cristallographique plus approfondie de la phase quadratique, étude actuellement en cours.

3. Forme hexagonale. — Cette forme est caractérisée par un diagramme d'une vingtaine de raies interprétable en fonction d'une maille hexagonale : $a = 10,9$ Å, $b = 23,5$ Å. L'étude de cette forme a été provisoirement délaissée car ses conditions d'obtention laissent supposer une oxydation partielle du bore.

4. Formes incertaines. — Les seules raies non indexables que nous avons observées se situent dans la zone des grandes distances réticulaires au-delà de 4 Å. Le fait notable est que certains groupes de ces raies se retrouvent identiques en de nombreux spectres, ce qui suggère, à titre d'hypothèse d'un travail en cours, qu'il pourrait s'agir d'associations thermodynamiquement instables dont la probabilité d'existence serait uniquement due à une architecture élémentaire responsable d'une cinétique de croissance favorable.

Conditions d'obtention des formes précédentes. — La forme quadratique n'a jamais été obtenue à une température supérieure à 750°C alors qu'elle constitue la phase cristallisée majoritaire et souvent unique dans les six manipulations effectuées en dessous de cette température. Son domaine d'obtention s'étendrait donc, dans nos expériences, entre 600 et 700°C. La proportion de forme quadratique semble augmenter aux dépens de la phase amorphe quand s'accroît la surface de contact du zinc liquide et de BCl_3. La phase quadratique paraît assez strictement localisée au contact du zinc alors que la phase amorphe devient prépondérante quand on s'en éloigne. Ce fait peut être rapproché de la présence exclusive de bore amorphe dans le bore obtenu en phase vapeur (si du moins l'on élimine la forme hexagonale pour les raisons indiquées précédemment). La forme quadratique du bore a été obtenue par divers auteurs [5] à des

températures comprises entre 1100 et 1400°C. On a suggéré que la croissance de cette forme pure pourrait être induite par la formation, dans un premier temps, de borures, plus ou moins stœchiométriques, qui prendraient naissance au contact du support métallique sur lequel a lieu le dépôt. Dans le cas de la réduction de BCl_3 par Zn la forme pure quadratique n'apparaît point. Cela peut résulter simplement du fait que le dépôt de borure à la surface du zinc modifie totalement la cinétique de la réaction, au point même d'arrêter toute réaction, ce qui n'est pas le cas dans la méthode Van Arkel par exemple. On peut également penser que la croissance de la forme pure quadratique ne serait pas possible dans nos conditions de température.

Sur les six manipulations ayant fourni du bore quadratique, la moitié présente également des traces de bore α. Cette phase paraît donc pouvoir se produire dès 600° mais dans des conditions cinétiques sans doute moins favorables que pour la phase quadratique qui reste toujours l'élément de base. Les microcristaux de la forme α semblent isolés au sein de la phase quadratique, suggérant, mais sans qu'il y ait là preuve absolue, une structure de recristallisation.

L'élévation de la température de réaction paraît favoriser le développement de la forme α. Cela apparaît d'une façon très nette quand on augmente momentanément et à intervalles réguliers, la température au cours de la réaction, pour disloquer la pellicule superficielle de bore, celle-ci finissant par interrompre tout contact entre le zinc et BCl_3. Tous les échantillons préparés ainsi présentent une phase α plus développée que celle observée lorsqu'il n'y a pas eu élévation périodique de température. Cependant il faut remarquer que jamais nous n'avons obtenu de bore α, ni d'ailleurs d'aucune autre forme cristallisée, quand la réaction a lieu constamment à une température supérieure à 750°C. On peut donc se demander, jusqu'à quel point tout ou partie de la phase α observée ne proviendrait pas de la transformation d'une partie de la phase quadratique formée dans un premier temps. Des essais effectués sur la phase quadratique obtenue dans nos réactions et ne présentant au départ aucune raie étrangère, montrent effectivement une transformation en phase α presque complète après 24 heures de chauffage sous vide à 1000°C, cette phase étant déjà très nettement caractérisée après quelques heures de traitement.

Le même traitement (24 h à 1000°C) appliqué au bore amorphe obtenu à 1000°C provoque l'apparition de quelques anneaux diffus assez intenses dont la position coïncide avec celle des raies les plus fortes de la phase α. Ces anneaux existent d'ailleurs fréquemment et sans l'intervention d'aucun traitement thermique ultérieur, dans la phase amorphe des bores obtenus à une température inférieure à 750°C, alors que nous n'y avons jamais constaté d'anneaux qui occuperaient la position des raies les plus intenses de la phase quadratique. Dans la mesure où l'on admet que ces anneaux

correspondent à un début d'organisation vers la forme α, cela confirmerait l'impression déjà ressentie d'une quasi-impossibilité de développement de la phase quadratique, dans les conditions de nos expériences, sans la présence du zinc interstitiel.

L'ensemble des observations précédentes effectuées sur les produits obtenus au cours d'un travail dont l'objet différait essentiellement de celui poursuivi dans la présente Note, permet cependant de constater le rôle prépondérant de la simplicité architecturale dans la cristallisation du bore à basse température, constatation déjà faite dans le domaine de 1000 à 1400°C. L'obtention d'une phase quadratique et de la phase α à basse température, et les transformations observées, pourraient constituer une présomption mais non une preuve, en faveur de la stabilité de la forme α dans ce domaine. Pour la forme quadratique dont l'architecture paraît responsable d'une cinétique de croissance particulièrement favorable, le problème de la stabilité thermodynamique reste posé plus que jamais.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) B. F. Decker et J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 503.

(2) J. L. Hoard, R. E. Hugues et D. E. Sands, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4507.

(3) A. W. Laubengayer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1924.

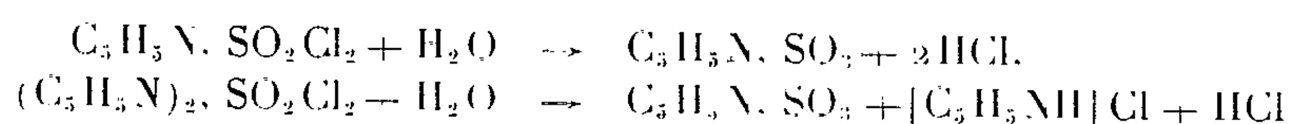
(4) En dehors du zinc les impuretés majeures sont Fe < 0,03 % et Al < 0,02 % (Ph. P).

(5) J. L. Hoard et A. E. Newkirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 70. *Voir* également A. E. Newkirk dans *Borax to Boranes, Advances in Chemistry Series* (*Amer. Chem. Soc.*, 1961).

(*Faculté des Sciences de Lyon*
et *Faculté libre des Sciences de Lyon*.)

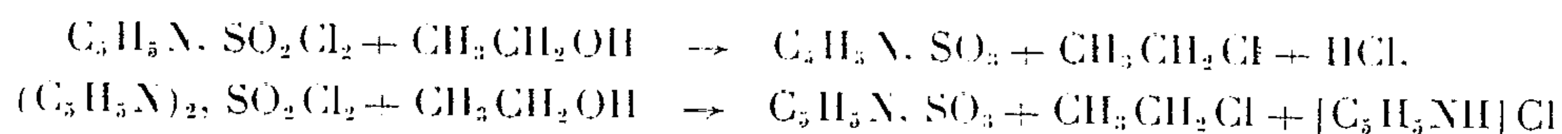
CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des composés d'addition de la pyridine et du chlorure de chromyle.* Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **Michel Camelot**, présentée par M. Georges Champetier.

P. Baumgarten a obtenu, sans toutefois parvenir à les isoler, deux composés d'addition de la pyridine et du chlorure de sulfuryle dont les formules respectives seraient C_5H_5N, SO_2Cl_2 et $(C_5H_5N)_2, SO_2Cl_2$ (¹). D'autre part, cet auteur a montré qu'il est possible d'obtenir le composé d'addition de la pyridine et de l'anhydride sulfurique C_5H_5N, SO_3 soit par action de l'eau, soit par action de l'alcool éthylique, soit par action d'un acide organique tel que CH_3COOH ou C_6H_5COOH sur les composés précédents. Les réactions seraient les suivantes :



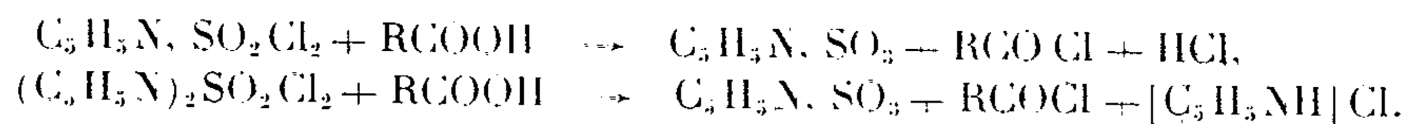
$$C_5H_5N.SO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + 2HCl,$$
$$(C_5H_5N)_2.SO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + [C_5H_5NH]Cl + HCl$$

ou



$$C_5H_5N.SO_2Cl_2 + CH_3CH_2OH \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + CH_3CH_2Cl + HCl,$$
$$(C_5H_5N)_2.SO_2Cl_2 + CH_3CH_2OH \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + CH_3CH_2Cl + [C_5H_5NH]Cl$$

ou



$$C_5H_5N.SO_2Cl_2 + RCOOH \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + RCOCl + HCl,$$
$$(C_5H_5N)_2SO_2Cl_2 + RCOOH \rightarrow C_5H_5N.SO_3 + RCOCl + [C_5H_5NH]Cl.$$

Nous avons tenté de transposer ces résultats aux composés du chrome VI, ce qui nous a conduit :

— à rechercher d'abord s'il était possible d'isoler des produits d'addition de la pyridine et du chlorure de chromyle,

— puis dans un deuxième temps, à essayer de préparer, à partir de ces corps, la combinaison $(C_5H_5N)_2, CrO_3$ déjà obtenue par ailleurs, par action directe de l'anhydride chromique sur la base (H. Sisler, J. Bush et O. Accountius) (²).

Le mélange direct du chlorure de chromyle et de la pyridine, même à — 30°, provoque des crépitements et des projections avec élévation rapide de la température tandis que se forment des produits d'aspect goudronneux. En diluant les deux réactifs dans du tétrachlorure de carbone, la réaction est modérée et nous avons pu obtenir les deux composés $(C_5H_5N)_2, CrO_2Cl_2$ et C_5H_5N, CrO_2Cl_2.

La méthode de préparation est la suivante :

Obtention de $(C_5H_5N)_2, CrO_2Cl_2$. — Sur une solution de 1,9 g de pyridine (0,024 mole) dans environ 30 cm³ de CCl_4 refroidie à — 20°, on fait couler goutte à goutte 0,93 g de chlorure de chromyle (0,006 mole) dilué par 20 cm³ de CCl_4 : $(C_5H_5N)_2, CrO_2Cl_2$ précipite.

On filtre, on lave par CCl_4 et l'on sèche. Toutes ces opérations sont effectuées, en maintenant les produits à — 20°, à l'obscurité et sans contact

avec l'humidité de l'atmosphère. L'analyse se fait sur la solution aqueuse du produit hydrolysé. Les proportions molaires en pyridine, chrome VI et chlorures, ramenées à deux moles de pyridine sont les suivantes :

		C_5H_5N.	Cr VI.	Cl^-.
$(C_5H_5N)_2$, CrO_2Cl_2		2	1	2
Analyses	*a*	2	0,985	2,000
	b	2	0,993	1,996
	c	2	0,990	1,990

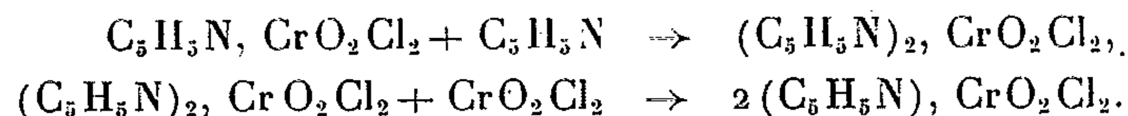
Obtention de C_5H_5N, CrO_2Cl_2. — On part d'une solution de 1,77 g de CrO_2Cl_2 (0,012 mole) dans 30 cm^3 de CCl_4 à laquelle on ajoute goutte à goutte 0,80 g de pyridine (0,01 mole) dans 20 cm^3 du même solvant. Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment. L'analyse a donné les résultats suivants :

		C_5H_5N.	Cr VI.	Cl^-.
C_5H_5N, CrO_2Cl_2		1	1	2
Analyses	*a*	1	1,001	1,991
	b	1	0,987	1,996
	c	1	0,984	1,980

Les produits se présentent sous forme d'une poudre brun violacé. Ils s'hydrolysent facilement à l'air libre. Ils sont peu stables : exposés à la lumière diffuse ou maintenus à la température ordinaire ils se décomposent rapidement en huiles brunâtres, insolubles dans l'eau et contenant des produits d'oxydation de la pyridine et du chrome au degré d'oxydation +3.

Ils sont décomposés par l'eau et l'alcool éthylique et sont pratiquement insolubles dans le tétrachlorure de carbone.

On peut obtenir facilement l'un de ces composés à partir de l'autre suivant les réactions



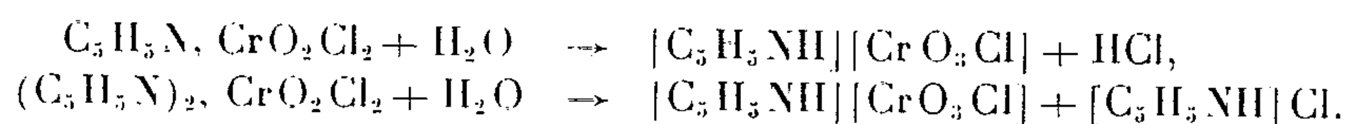
$$C_5H_5N,\ CrO_2Cl_2 + C_5H_5N \rightarrow (C_5H_5N)_2,\ CrO_2Cl_2,$$
$$(C_5H_5N)_2,\ CrO_2Cl_2 + CrO_2Cl_2 \rightarrow 2\,(C_5H_5N),\ CrO_2Cl_2.$$

On opère à — 20° et à l'obscurité. Par agitation on maintient le produit d'addition initial en suspension dans CCl_4. On laisse couler goutte à goutte le réactif approprié sur la suspension.

Essais d'obtention de $(C_5H_5N)_2$, CrO_3. — Les réactifs utilisés par Baumgarten [1] pour obtenir C_5H_5N, SO_3 à partir de C_5H_5N, SO_2Cl_2 ou $(C_5H_5N)_2$, SO_2Cl_2, à savoir l'eau, l'alcool éthylique ou l'acide acétique ne nous ont pas permis d'obtenir $(C_5H_5N)_2$, CrO_3 par action sur les composés d'addition de la pyridine et du chlorure de chromyle. Quels qu'aient été les conditions opératoires et les solvants, les essais que nous avons faits nous ont toujours conduit à l'obtention d'huiles brunâtres d'aspect goudronneux. De même l'action de l'oxyde d'argent Ag_2O, malgré

la formation de chlorure d'argent en quantité notable, n'a pas donné de résultats exploitables pour les mêmes raisons.

Nous nous sommes alors demandés si une hydrolyse ménagée par la vapeur d'eau à basse température ne permettrait pas de diminuer l'importance des réactions parasites. Pour faire cet essai on maintient le composé d'addition à — 20° et l'on fait passer sur celui-ci un courant d'air saturé de vapeur d'eau. On obtient une poudre d'aspect homogène, cristalline, jaune orangé. Elle contient encore du chlore au degré d'oxydation — 1 et des impuretés provenant de la décomposition partielle des produits initiaux. La présence de ces impuretés ne permet pas, par analyse chimique, de déterminer avec une précision suffisante sa composition, par contre le cliché de diffraction des rayons X de la poudre est absolument identique à celui du chlorochromate de pyridinium $[C_5H_5NH][CrO_3Cl]$ préparé par ailleurs suivant la méthode décrite par R. Mayer et H. Best [4]. On peut donc conclure que l'eau en phase vapeur réagit sur les composés d'addition de la pyridine et du chlorure de chromyle suivant les réactions :



$$C_5H_5N, CrO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow [C_5H_5NH][CrO_3Cl] + HCl,$$
$$(C_5H_5N)_2, CrO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow [C_5H_5NH][CrO_3Cl] + [C_5H_5NH]Cl.$$

Conclusion. — Les composés d'addition de la pyridine et du chlorure de chromyle ont un comportement tout à fait différent des composés d'addition de la pyridine et du chlorure de sulfuryle. Ces derniers conduisent très facilement au composé d'addition pyridine-trioxyde. Par contre, seule l'eau réagit sans entraîner de décomposition importante sur les premiers et conduit, non au composé pyridine-trioxyde, mais au chlorochromate de pyridinium. Il serait intéressant de vérifier si le chlorochromate ne serait pas un stade intermédiaire entre les composés pyridine-oxychlorure d'une part, et le composé pyridine-trioxyde d'autre part, c'est-à-dire s'il serait possible d'obtenir $(C_5H_5N)_2, CrO_3$ à partir de $[C_5H_5NH][CrO_3Cl]$.

Nous avons déjà vérifié que le passage inverse est possible, en effet, l'acide chlorhydrique gazeux sec réagit sur $(C_5H_5N)_2, CrO_3$ pour donner $[C_5H_5NH][CrO_3Cl]$ suivant la réaction



$$(C_5H_5N)_2, CrO_3 + 2HCl \rightarrow [C_5H_5NH][CrO_3Cl] + [C_5H_5NH]Cl.$$

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) P. Baumgarten, *Ber.*, 59, 1926, p. 1166.

(2) P. Baumgarten, *Ber.*, 60, 1927, p. 1174.

(3) H. H. Sisler, J. D. Bush et O. E. Accountius, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1940, p. 3827.

(4) R. Jos Meyer et H. Best, *Z, anorg. allgem. Chem.*, 22, 1899, p. 197.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Besançon, 32, rue Mégevand, Besançon. Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Application de la réaction de Schmidt aux cétones dérivées du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mlle **Michèle Adalbéron**, présentée par M. René Fabre.

Application de la réaction de Schmidt à l'acétyl-CPMC, au benzoyl-CPMC, au benzoyl-1 méthyl-2-CPMC et au benzoyl-1 méthyl-3-CPMC dans différentes conditions. Identification des amides formés par chromatographie sur gel de silice et examen des spectres infrarouges. Discussion des résultats.

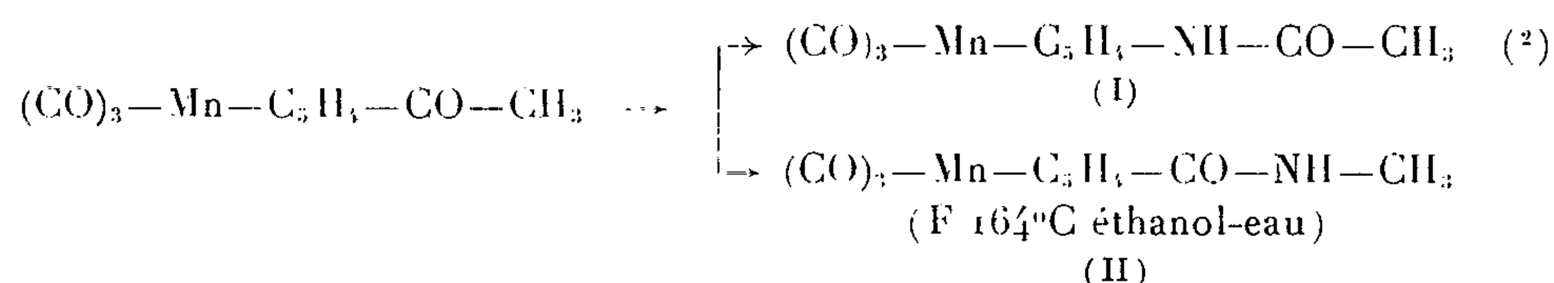
La réaction de Schmidt des cétones avec l'acide azothydrique en présence d'acide fort a été appliquée aux cétones dérivées du cyclo-pentadiényl-manganèse-tricarbonyle (H-CPMC) ([1]) : acétyl-CPMC, benzoyl-CPMC, benzoyl-1 méthyl-2 et benzoyl-1 méthyl-3-CPMC. La réaction a été étudiée dans différentes conditions : (A) Acide sulfurique concentré-benzène-NaN_3; (B) Acide polyphosphorique-NaN_3; (C) Acide trifluoro-acétique-NaN_3.

Les amides formés ont été généralement isolés par extraction à l'acétate d'éthyle après addition d'eau et purifiés par passage sur alumine. Le cas échéant, ils ont été séparés par cristallisation fractionnée. Dans chaque cas, nous avons déterminé directement sur le produit brut de réaction, par chromatographie en couche mince sur gel de silice, le nombre de composants formés [SiO_2, Kieselgel G 0,5 mm; éluant : acétate d'éthyle (40), chloroforme (60), benzène (100); révélation photochimique]. L'identification des amides obtenus a été réalisée selon cette méthode par rapport à des témoins externes de structure connue et confirmée par la détermination des constantes physiques : F mélangée, spectres infrarouges.

Sous l'influence d'un agent de protonation fort, conditions expérimentales (A), l'acétyl-CPMC se condense avec l'acide azothydrique. Il se réarrange, avec départ d'azote vers 40°C, en donnant deux amides, à côté d'une très petite quantité de cétone de départ : acétylamino-CPMC (I) et N-méthyl-CPMC-carboxamide (II). Les amides sont obtenus dans les proportions respectives de 2 (I) à 3 (II), le rendement global n'excède pas 12 %. De meilleurs rendements sont obtenus en solution dans l'acide polyphosphorique vers 60°C, après 18 h de chauffage selon la technique de Conley ([1]), le rendement global atteint 73 % avec un taux de formation en amides identique. En milieu trifluoroacétique, l'acétyl-CPMC conduit de la même façon aux amides cités (T = 65°C; durée de réaction : 15 h; Rdt 50 %). La température de 65°C constitue une limite au-delà de laquelle la molécule organométallique se décompose avec départ de CO.

Les amides ont été isolés par cristallisation fractionnée du mélange benzène-cyclohexane et identifiés aux produits de synthèse obtenus, l'un (I) par chauffage de l'azidoformyl-CPMC en milieu acide acétique-anhydride acétique ([2]), l'autre (II) par action de la méthylamine sur le

chloroformyl-CPMC ([3]). L'épreuve du point de fusion mélangée ne donne lieu à aucune dépression, le comportement chromatographique et l'examen des spectres infrarouges confirment l'identité de ces substances :



Spectres infrarouges ([10]) :

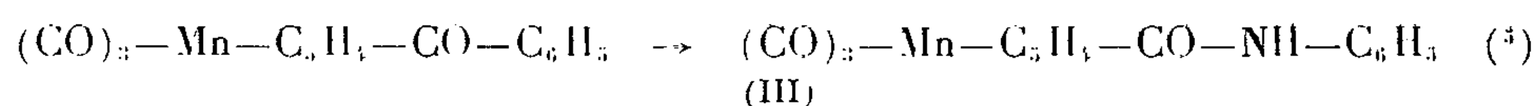
(I)	670 F	750 f	790 f	823 m	832 m	844 m	866 f	930 f
	968 f	1 015 f	1 024 m	1 042 m	1 242 f	1 280 m	1 374 m	1 390 m
	1 490 F	1 574 F	1 670 f	1 684 f	1 920-1 960 TF		2 039 TF	3 300 m

(II)	670 F	777 f	790 f	847 m	863 f	911 f	1 002 f
	1 040 m	1 070 f	1 150 m	1 200 m	1 212 f	1 233 f	1 312 F
	1 355 f	1 380 m	1 410 m	1 420 f	1 467 f	1 565 F	1 640 F
	1 930-1 970 TF	2 052 F	3 350 m				

Traité par l'acide azothydrique selon le procédé (A), le benzoyl-CPMC conduit, par migration du groupement phényle, au N-phényl-CPMC-carboxamide (III), Rdt 15 %. Réalisée dans l'acide polyphosphorique à 65°C, la réaction donne après 19 h de chauffage l'amide (III), Rdt 66,5%. Traitée dans l'acide trifluoroacétique à 60°C pendant le même temps, la cétone se comporte de façon voisine, Rdt 32 %. Dans chaque cas, l'amide (III) constitue le seul produit de transposition formé et nous n'avons jamais mis en évidence la formation de benzoylamino-CPMC dans le mélange réactionnel.

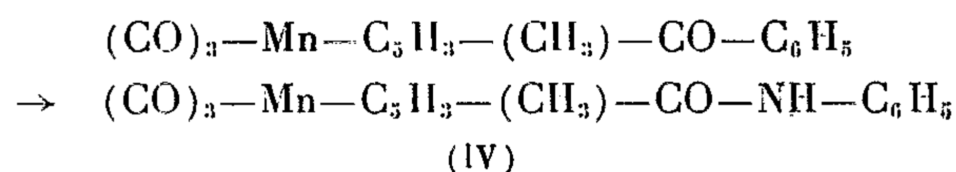
Spectres infrarouges :

(III)	670 F	691 F	741 F	770 f	798 m	852 m	870	907 m
	942 f	1 025 m	1 037 m	1 046 f	1 070 m	1 148 m	1 230 f	1 225 f
	1 301 m	1 317 m	1 350 m	1 380 m	1 445 m	1 465 f	1 530 F	1 598 m
	1 649 F	1 925-1 980 TF	2 050 F	3 320 m				



Des résultats identiques ont été obtenus à partir du benzoyl-1 méthyl-3-CPMC (isomère, F 58°C). Cette cétone se comporte chimiquement comme son homologue non méthylé sur le cycle, elle conduit par migration sélective du groupement phényle au N-phényl méthyl-3-CPMC carboxamide-1 (IV). Des essais dans les conditions (A), (B) et (C) donnent cet amide avec des rendements respectifs de 27, 52,5 et 20 %. En aucun cas, la cétone ne se transpose en benzoylamino-1 méthyl-3-CPMC. L'amide (IV)

a été identifié au produit de transposition du méthyl-3-CPMC-benzoyl-oxime-1 « syn » (5) [F mélangée, R_f sur SiO_2 (4), spectres infrarouges].



Spectres infrarouges :

(IV)	668 m	692 m	742 F	798 f	865 f	914 f	1 038 f
	1 070 f	1 201 f	1 250 m	1 300 m	1 312 m	1 350 f	1 365 f
	1 450 m	1 530 F	1 598 m	1 653 F	1 955 TF	2 040 F	3 300 m

Dans les conditions expérimentales citées, le benzoyl-1 méthyl-2-CPMC (isomère, F 121°C) ne donne lieu à aucune réaction et se retrouve inchangé quel que soit le temps de contact.

Les résultats obtenus montrent le rôle du milieu réactionnel sur le comportement chimique des cétones organomanganiques. Il est admis, en effet, que la réaction de Schmidt des cétones se développe par l'intermédiaire d'un ion aménium dont le réarrangement, « étroitement lié aux facteurs d'ordre stérique » s'effectue par migration du groupement le plus encombrant « parce qu'il se place en position *anti* dans l'intermédiaire formé » (6). Ce mécanisme, en accord avec la transposition des cétoximes selon Beckmann, ne suffit pas à expliquer les résultats que nous avons observés. Il semble que, lors de la réaction de Schmidt, l'orientation du réarrangement soit sous la dépendance de facteurs électroniques et que la stabilisation finale de l'ion aménium se réalise par passage du groupement le plus électronégatif sur l'atome d'azote positivement chargé. Selon cette hypothèse, en fonction de « l'échelle d'électronégativité » des groupements CH_3-CPMC—, CPMC—, C_6H_5— et CH_3—, classification établie par acylation compétitive et étude polarographique [(7), (8)], les arylcétones manganiques devaient fournir en proportions voisines deux amides isomères, l'un par migration du groupement C_6H_5—, l'autre par déplacement du groupement CPMC—. Le même principe permettait de prévoir la formation presque exclusive d'acétyl-amino-CPMC à partir de l'acétyl-CPMC. En fait, les arylcétones nous ont donné exclusivement les anilides (migration de C_6H_5—) et l'acétyl-CPMC a fourni deux amides isomères (I) et (II), en proportions respectives 2 et 3 (migration de CPMC— et migration de CH_3—). Il faut donc admettre, en présence d'acide protonique fort, que les cétones dérivées du cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle fixent deux protons par coordination sur l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle et sur l'atome de manganèse du groupement CPMC—. Par analogie avec le réarrangement du ferrocényl-carbinylazide en milieu sulfurique (9), la réaction de Schmidt des cétones manganiques se développerait à partir d'un ion bipositif dans lequel l'aptitude à la migration

de la forme protonisée H-CPMC^{+}— serait comparable à celle d'un alcoyle simple et nettement moins grande que celle du groupement C_6H_5—, groupement dont l'électronégativité n'est pas sensiblement modifiée dans les conditions de réaction.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) R. T. CONLEY, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1330.

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 181.

(3) J. KOZIKOWSKI et M. CAÏS, Communication privée.

(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3053.

(5) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 713.

(6) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris, 1957, p. 285.

(7) J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN et M. SIZEN KLOVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2995.

(8) J. TIROUFLET, R. DABARD et E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1655.

(9) A. BERGER, W. E. MC EVEN et J. KLEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2774; D. E. BUBLITZ, W. E. MC EVEN et J. KLEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1845.

(10) Spectres infrarouges, pastilles KBr, réalisés par M. Guy et Mme Houelle.

(11) Le Docteur T. H. Coffield nous a procuré le cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle et l'homologue méthylé utilisés pour ce travail.

*(Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)*

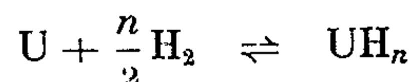
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système uranium-hydrogène-hydrure d'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Jacques Chevallier**, transmise par M. Louis Néel.

La formation et la composition de l'hydrure sous-stœchiométrique UH_{3-x} sont étudiées de 211 à 407°C. Entre ces températures la valeur limite du rapport H/U varie de 2,994 à 2,981. La pression de dissociation de l'hydrure p_0 est représentée par la relation $\log p_0$ (mm de mercure) = 9,21 — 4 460/T°K. Sa chaleur de formation est sensiblement constante : 30,5 kcal.

L'hydrure d'uranium, dont on écrit usuellement la formule UH_3, est en fait un composé sous-stœchiométrique par défaut d'hydrogène UH_{3-x} [(1), (2), (3)]. La liaison U—H y est fortement ionique, l'uranium étant électropositif et l'hydrogène électronégatif [(4), (5)]. Il s'agit donc, suivant la classification de Wagner, d'un composé à lacunes anioniques associées à des électrons libres ou fixés sur les ions U^{3+} qui se transforment ainsi en U^{2+}.

Le rapport atomique $H/U = 3 - x$ peut s'abaisser jusqu'à une valeur limite n dépendant de la température.

La formation de l'hydrure limite UH_n suivant l'équilibre



$$U + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons UH_n$$

et sa composition ont été étudiées par Gibb, Mc Sharry et Kruschwitz (1), puis par Libowitz et Gibb (2), entre 450 et 650°C, domaine qui correspond à des pressions d'équilibre supérieures à 1 atm. Nous considérons ici le même équilibre, aux pressions inférieures à 1 atm, soit entre 211 et 407°C.

La technique opératoire, classique dans son principe pour l'étude des systèmes métal-gaz, est la suivante :

Une quantité connue d'hydrogène est mise en contact à la température t°C avec une masse également connue d'uranium pulvérulent préparé par décomposition thermique de l'hydrure. De la pression finale qui s'établit dans l'appareil, on déduit, après étalonnage préalable, la quantité d'hydrogène resté gazeux, donc la composition de la phase solide. On peut ainsi tracer à chaque température la courbe $p_{H_2} = f(H_{\text{combiné}}/U)$. Ces courbes présentent, comme dans tous les cas analogues, trois branches :

— une branche ascendante correspondant à la solubilité du gaz dans le métal;

— un palier horizontal correspondant à l'équilibre métal-hydrure. Les extrémités de ce palier donnent la composition, à la température considérée, de la solution solide saturée d'hydrogène dans l'uranium et celle de l'hydrure sous-stœchiométrique limite UH_n;

— une nouvelle branche ascendante correspondant à la saturation en hydrogène de l'hydrure UH_n, jusqu'à la formule stœchiométrique UH_3.

En pratique, du fait de la lenteur des réactions au voisinage de l'équilibre, il est impossible, dans le cas présent, de définir avec précision la fin du palier, la courbe expérimentale commençant déjà à se relever bien avant la composition limite exacte. Cette difficulté a été évitée en opérant de la façon suivante :

Après avoir introduit de l'hydrogène à la température t et atteint, au moins approximativement, l'équilibre, on abaisse la température succes-

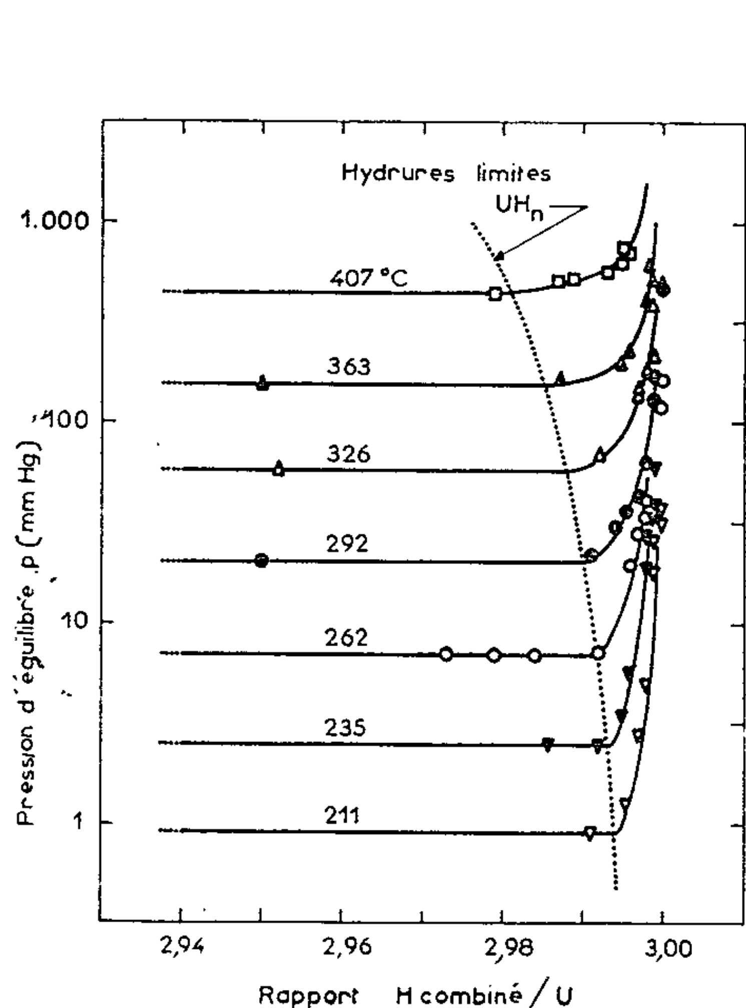


Fig. 1.

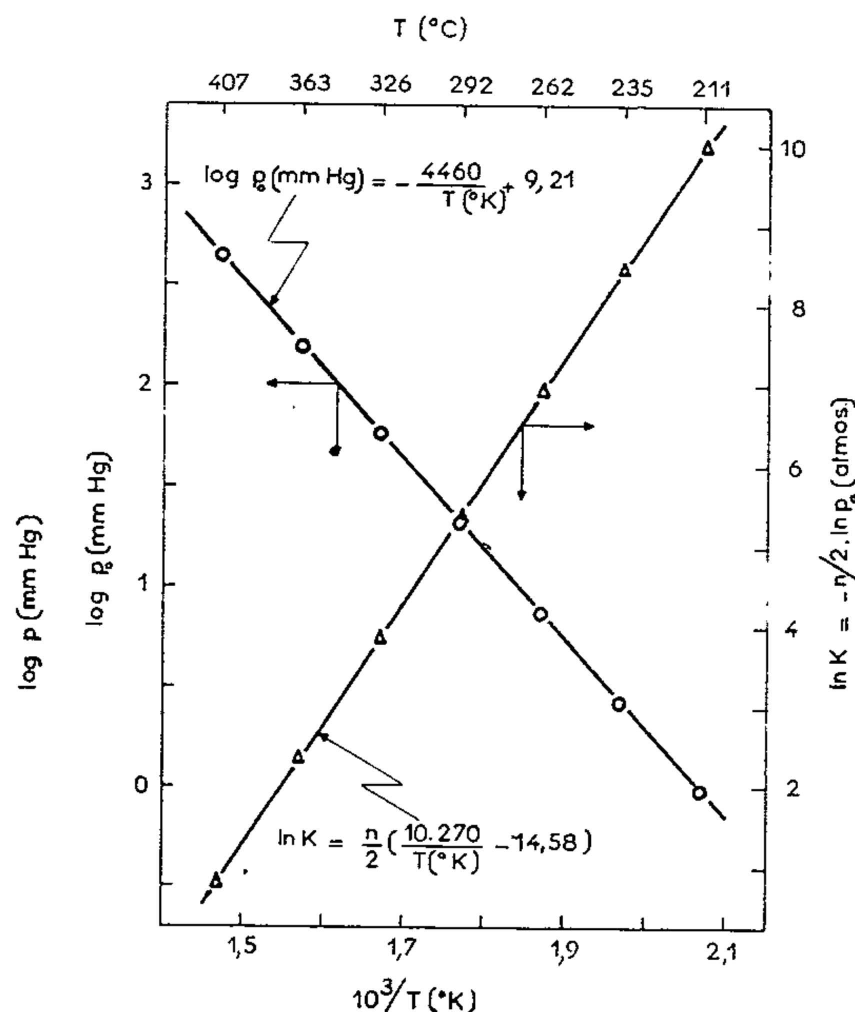


Fig. 2.

Fig. 1. — Pressions d'équilibre p.

Fig. 2. — $\log p_0 = f(1/T)$ et $\ln K = f(1/T)$.

sivement aux températures $t_1, t_2, \ldots, t_n$. L'expérience montre que, dans ce sens, les pressions d'équilibre correspondantes $p_1, p_2, \ldots, p_n$ sont atteintes beaucoup plus rapidement.

En répétant l'opération pour plusieurs valeurs du rapport H_{total}/U, on obtient des isothermes d'hydruration à palier bien horizontal et parfaitement délimité.

En fait, dans le domaine des températures étudiées (211-407°C), la solubilité de l'hydrogène dans l'uranium est trop faible [$\sim 1.10^{-6}$ à 400°C sous 1 atm ([6]), ([7]), ([8])] pour pouvoir être décelée par cette méthode manométrique. Nous n'avons donc représenté les courbes isothermes que dans leur partie finale (*fig.* 1).

On en déduit la valeur limite n du rapport H/U pour les hydrures sous-stœchiométriques, ainsi que la pression de dissociation correspondante p_0 (tableau I).

TABLEAU I.

Température ($t^{\circ}C$).	Pression de dissociation p_0 en mm de mercure.	Composition limite de l'hydrure $n = \frac{H}{U}$.
211	0,94	2,994
235	2,5	2,993
262	7	2,992
292	20,5	2,990
326	57,5	2,988
363	156	2,985
407	446	2,981

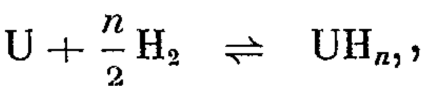
Ces résultats sont bien représentés, en ce qui concerne p_0, par l'expression

$$\log p_0 \text{ (mm de mercure)} = 9,21 - \frac{4460}{T^{\circ}K}.$$

en bon accord avec celles déjà proposées [(7), (9), (11), (12), (13)]. — Ils rejoignent de façon satisfaisante ceux obtenus par Libowitz et Gibb [2] à température plus élevée ($n = 2,976$ à 450°C, sous 1,44 atm).

On voit, d'autre part, que le rapport n tend vers la valeur 3, quand la température s'abaisse. La sous-stœchiométrie se poursuit donc au-dessous de 200°C, mais, dès 250°C, on peut considérer l'hydrure limite comme stœchiométrique, l'écart $3 - n$ devenant alors inférieur à la précision de nos mesures.

La figure 2 représente pour l'équilibre



$$U + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons UH_n,$$

la variation, en fonction de $1/T$, du logarithme de la constante d'équilibre, $\ln K = -(n/2) \ln p_0$. On en déduit l'enthalpie ΔH^0, l'enthalpie libre ΔG^0 et l'entropie ΔS^0 de la réaction de formation de l'hydrure limite (tableau II).

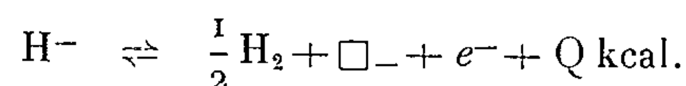
TABLEAU II.

$T^{\circ}K$.	$n = \frac{H}{U}$	$\ln K$.	$\Delta H^0 = -R\frac{d(\ln K)}{d(1/T)}$ Kcal/mole.	$\Delta G^0 = -RT \ln K$ Kcal/mole.	$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ cal/°K/mole.
298 (*)...	∼ 3,000	+ 29,85	− 30,60	− 17,70	− 43,3
484.....	2,994	+ 9,97	− 30,59	− 9,59	− 43,4
508.....	2,993	+ 8,44	− 30,58	− 8,52	− 43,4
535.....	2,992	+ 6,92	− 30,57	− 7,36	− 43,4
565.....	2,990	+ 5,37	− 30,56	− 6,03	− 43,4
599.....	2,988	+ 3,86	− 30,54	− 4,60	− 43,3
636.....	2,985	+ 2,37	− 30,50	− 3,00	− 43,2
680.....	2,981	+ 0,79	− 30,43	− 1,07	− 43,2
705 (*)...	∼ 2,978	0,00	− 30,37	0,00	− 43,1

(1) Les valeurs de n et p_0 correspondant à ces températures ont été déterminées par extrapolation.

Les valeurs indiquées pour la température de 298°K, sont en bon accord avec celles déjà obtenues par différents auteurs, soit à partir des pressions d'équilibre [(2), (7), (9) à (13)], soit à partir de mesures calorimétriques [(9), (14)]. On voit notamment que, dans le domaine de température étudié, la chaleur de formation de l'hydrure limite est sensiblement indépendante de la température et comprise entre 30,4 et 30,6 kcal.

Au delà du domaine diphasé, l'hydrure tend asymptotiquement vers la formule UH_3 quand l'écart $p - p_0$ croît à température constante. Dans ce domaine monophasé, les lacunes anioniques sont en équilibre avec l'hydrogène moléculaire gazeux et les ions normaux H^- du réseau suivant :



$$H^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \square_- + e^- + Q \text{ kcal.}$$

L'application de la loi d'action de masses à cet équilibre établit alors une relation entre la pression d'hydrogène et l'activité des lacunes. Si l'on peut confondre activité et concentration des lacunes, on en déduit la composition de l'hydrure en fonction de la pression. Dans la même hypothèse on déterminera facilement la chaleur Q par application de la relation de Van t'Hoff. Mais la validité d'une telle approximation n'est pas certaine. Elle sera discutée ultérieurement.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) T. R. P. Gibb, J. J. Mc Sharry et H. W. Kruschwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6203.
(2) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 793.
(3) G. G. Libowitz, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 514.
(4) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 510.
(5) G. G. Libowitz, *J. Nucl. Materials*, 2, 1960, p. 1.
(6) W. D. Davis, *Rapport K. A. P. L.*, n° 1548, 1956.
(7) M. W. Mallett et M. J. Trzeciak, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 50, 1958, p. 981.
(8) R. Darras et R. Caillat, in *Progress in Nuclear Energy*, Pergamon Press, New-York, 1959, Séries V, vol. 2, p. 19.
(9) F. H. Spedding, A. S. Newton, J. C. Warf, O. Johnson, R. W. Nottorf, I. B. Johns et A. H. Daane, *Nucleonics*, 4, 1949, p. 4.
(10) H. Mogard et G. Cabane, *Rev. Métallurgie*, 50, 1954, p. 617.
(11) H. E. Flotow et B. M. Abraham, *Rapport A. E. C. D.*, n° 3074, 1955.
(12) E. Wickle et K. Otto, *Z. Phys. Chem.*, 31, 1962, p. 22.
(13) M. Destriau et J. Seriot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2982.
(14) B. M. Abraham et H. E. Flotow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1446.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse d'acides seco-doisynolique.* Note (*) de MM. **René Malzieu** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse d'acides de la série doisynolique possédant le noyau C ouvert a été effectuée à partir du méthoxy-6 méthyl-1 propionyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène qui, par réaction en présence de zinc, suivant Reformatzky, de l'α-bromopropionate d'éthyle, fournit un carbinol qui est déshydraté puis hydrogéné. L'introduction d'un groupement méthyle en α de la fonction acide est effectuée alors par une transposition de Favorsky.

Les acides doisynoliques (IV) et bisdéhydrodoisynoliques (III), respectivement apparentés à l'œstrone et à l'équilénine, possèdent, pour certains des isomères qui correspondent à leurs formules planes, une activité œstrogène intense. Cette activité est en grande partie conservée dans les modèles simplifiés, dits « ouverts », que constitue l'acide allénolique (I) ([1]) et le dérivé tétralinique correspondant (II) ([2]).

Il était intéressant d'accentuer encore la ressemblance en synthétisant les modèles (V) et (VI), possédant un groupement méthyle supplémentaire par rapport à ces derniers et qui peuvent être considérés comme des acides « seco » 11.12 bisdéhydrodoisynolique (V) et seco-11.12-doisynolique ([3]) (VI).

L'acide (V) (F 172°), qui ne possède qu'un atome de carbone asymétrique, vient d'être synthétisé par J. Lematre ([4]).

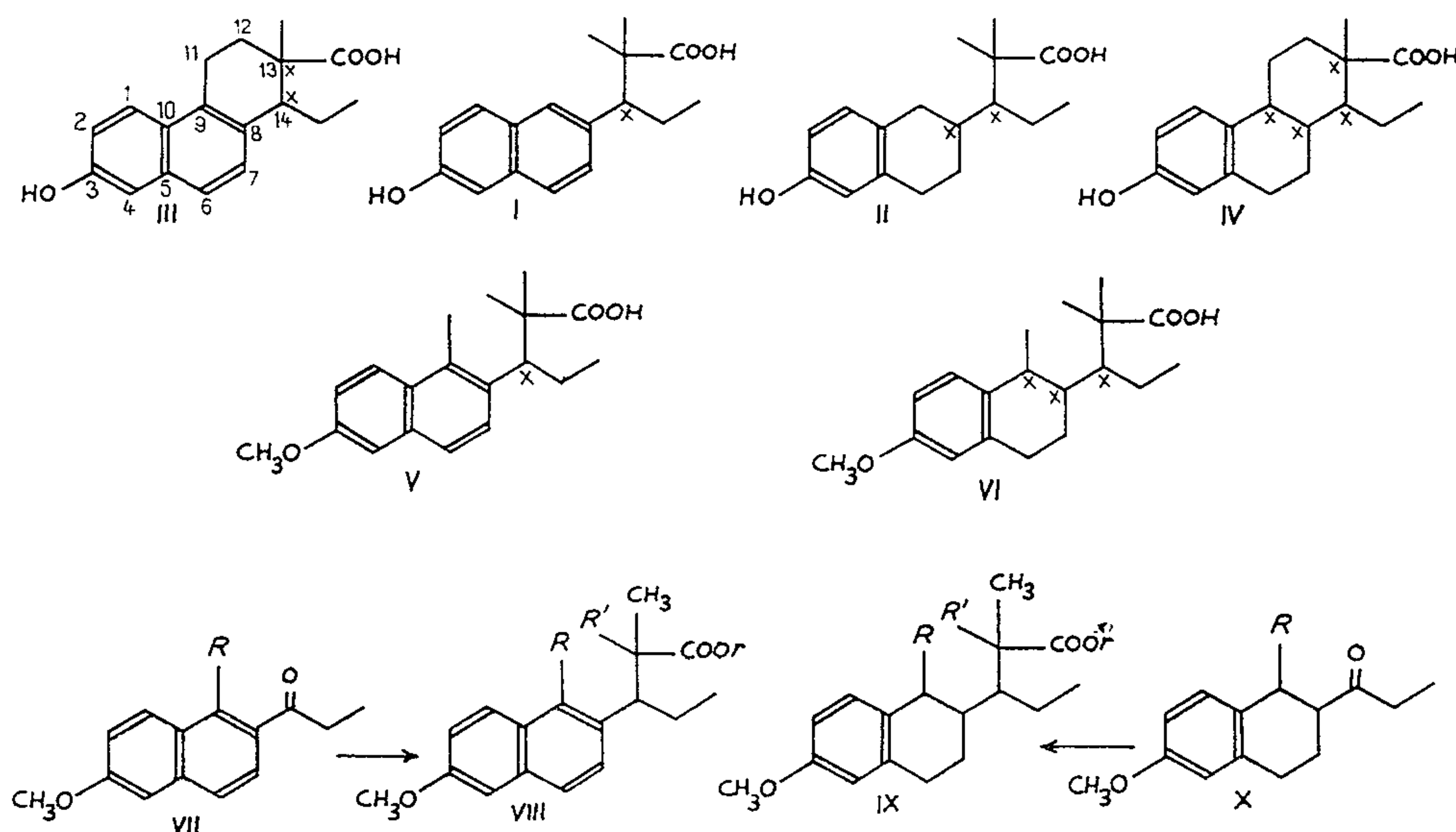
Quant à l'acide (VI), qui possède trois atomes de carbone asymétrique, quatre racémiques correspondent à sa formule plane. Deux de ces acides viennent d'être synthétisés par l'un de nous, en collaboration avec J. C. Dubois et H. Kagan ([5]).

Nous avons essayé simultanément une nouvelle voie synthétique, dans l'espoir d'aboutir à d'autres isomères. Cette tentative a réussi et nous la résumons ici :

La méthode la plus générale employée pour la préparation des acides de la série allénolique consiste à utiliser les cétones (VII) et à faire réagir, en présence de zinc, suivant Reformatzky, les bromoesters $C(CH_3)(R')(Br)—COOR$; on obtient alors, après déshydratation, les acides éthyléniques (VIII) qui sont ensuite hydrogénés. Dans le cas où $R = R' = CH_3$, cette hydrogénation s'était révélée impossible dans les conditions normales. Des conditions plus sévères conduisent à une hydrogénation du noyau porteur du groupement méthoxyle, accompagné d'une hydrogénolyse de ce dernier. Il en est de même dans la série tétralinique (X) et (IX). Par ailleurs, l'hydrogénation de la double liaison, difficile mais

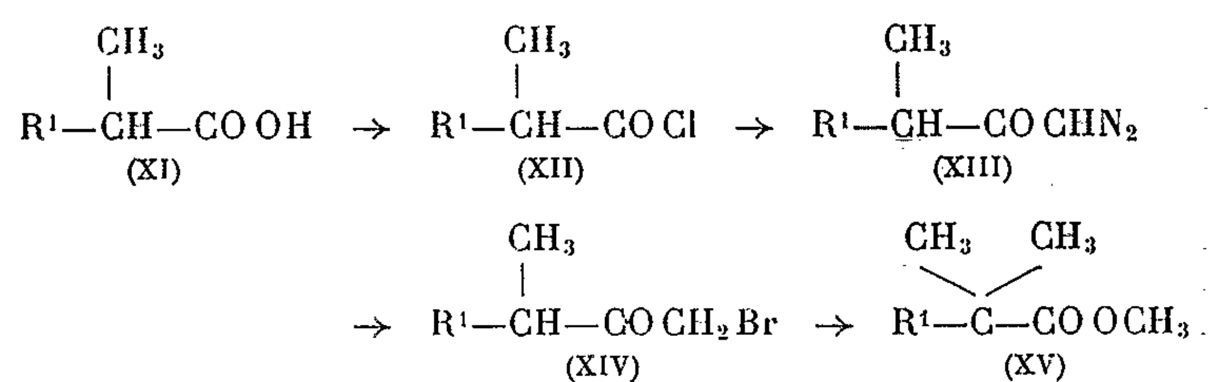
possible dans le cas où il n'y a pas de substituant en position 1 (VIII, R' = H), devient très facile quand R' = H (VIII, R = R' = H).

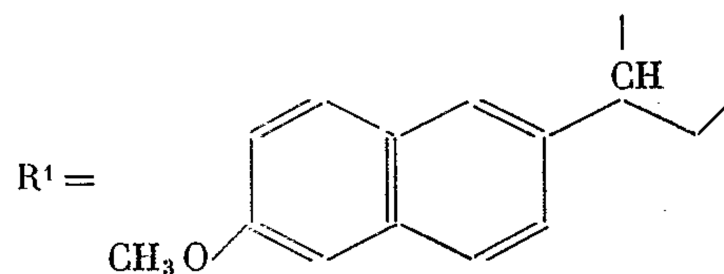
Nous avons alors envisagé, à partir de la méthoxy-6 méthyl-1 propionyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (X), déjà obtenue au laboratoire ([6]), la préparation de l'éthylénique (IX) (R' = H, r = H) par action en présence de zinc, suivant Reformatzky, de l'α-bromopropionate d'éthyle. Cet acide éthylénique F 126-128°, $C_{18}H_{24}O_3$, calculé %, C 75,0; H 8,3; trouvé %, C 75,3; H 8,4, a bien la structure (IX) indiquée, car l'hydrogénation s'effectuant facilement, la double liaison ne saurait être bitertiaire; la spectrographie ultraviolette et la R. M. N. montrent qu'elle n'est conjuguée ni avec le noyau aromatique ni avec le carbonyle de l'acide. Il convenait



d'introduire, dans l'acide saturé correspondant, un nouveau groupement méthyle en α de la fonction carboxyle. Nous avons utilisé pour cela le réarrangement de Favorsky, que nous avons préalablement essayé dans le cas plus simple de la synthèse de l'acide allénolique lui-même. A cet effet, l'acide (XI), isomère, F 110° ([7]) a été transformé en chlorure d'acide (XII), F 56-58°, puis en diazocétone (XIII), F 64°, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, calculé %, C 73,0; H 6,8; N 9,4; trouvé %, C 73,1; H 6,9; N 9,1, puis en cétone bromée (XIV), F 58°, $C_{18}H_{21}O_2Br$, calculé %, C 61,9; H 6,0; trouvé %, C 62,2; H 6,1. Le traitement de cette dernière par l'éthylate de sodium fournit avec un rendement de 40 % l'ester méthylique (XV) (F 80°), de l'acide (I), identique au produit déjà connu. La saponification fournit l'acide allénolique (I) lui-même, F 139°. La même suite de réactions, appliquée à l'acide saturé correspondant à (IX) ($R=CH_3$, R'=H, r=H) permet d'obtenir un nouvel acide (VI), F 143°, $C_{19}H_{28}O_3$, calculé %, C 75,0; H 9,2; trouvé %, C 75,2; H 9,0, différent des acides obtenus précédemment, accompagné d'une huile abondante, mélange d'isomères dont

l'aromatisation conduit avec un bon rendement à l'acide naphtalénique cristallisé (V) F 172°. Tous ces acides sont en cours d'études.





(*) Séance du 1er juin 1964.
(1) A. Horeau, J. Jacques et R. Courrier, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 159.
(2) H. Wieland et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1844.
(3) Numérotation des stéroïdes.
(4) J. Lematre (à paraître).
(5) J.-C. Dubois, A. Horeau et H. Kagan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 559.
(6) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 512.
(7) J. Jacques, C. Weidmann et Lam Chanh Binh, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 150.

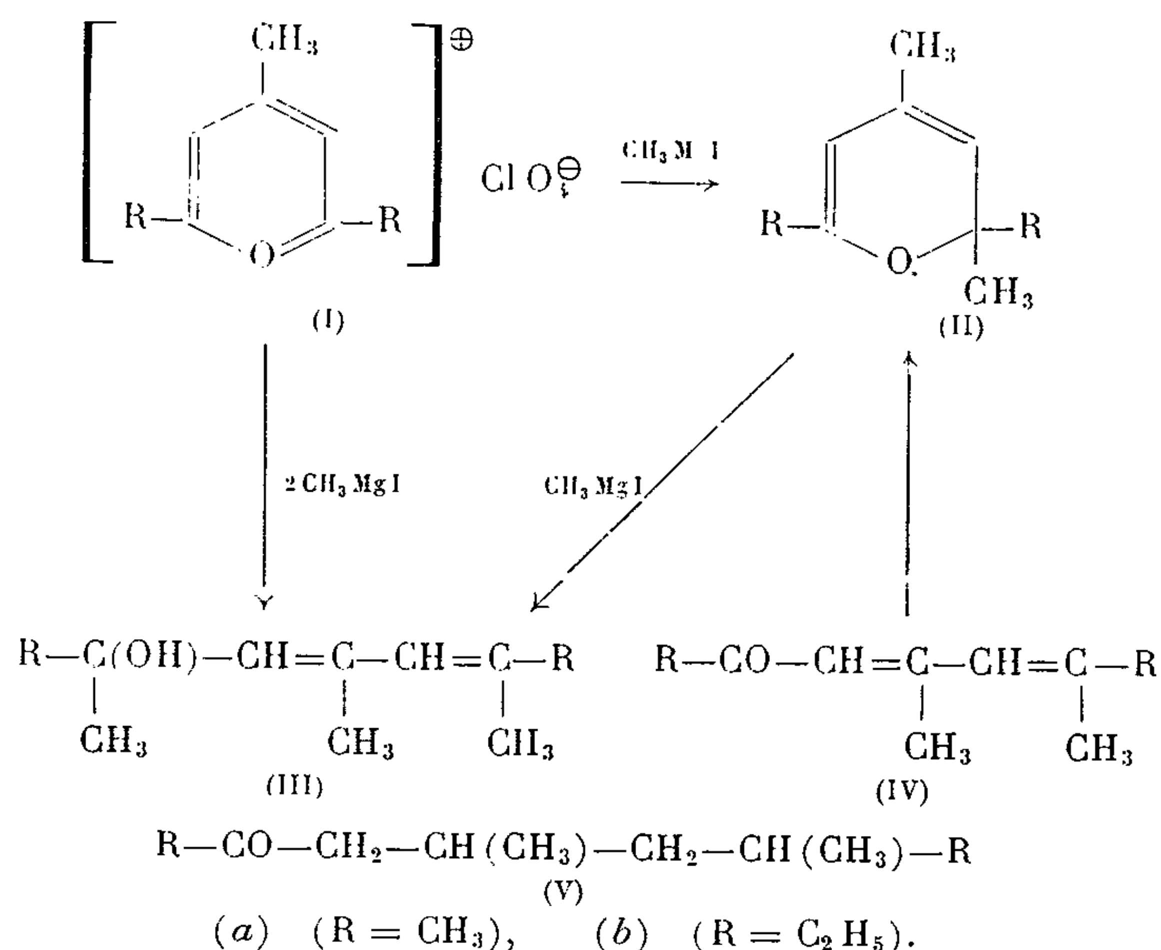
(Collège de France, place Marcellin-Berthelot, Paris 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iodure de méthylmagnésium sur les sels de pyrylium.* Note (*) de MM. **Jean Royer** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'iodure de méthylmagnésium réagit sur les perchlorates de triméthyl-2.4.6 pyrylium et de diéthyl-2.6 méthyl-4 pyrylium qui conduisent respectivement au tétraméthyl-2.2.4.6 α-pyranne et au diéthyl-2.6 diméthyl-2.4 α-pyranne. Si l'on utilise un excès d'iodure de méthylmagnésium, on obtient l'alcool diéthylénique correspondant.

Nous avons décrit précédemment ([1]) l'isolement du tétraméthyl-2.2.4.6 α-pyranne (II *a*) formé lors de la préparation du diacétone alcool et sa synthèse, soit à partir de la diméthyl-4.6 heptadiène-3.5 one-2 (IV *a*), soit en reprenant la méthode de Gompper et Christmann ([2]). Ayant pu montrer la structure α-pyrannique de (II *a*) nous avons voulu vérifier si l'action des organomagnésiens mixtes sur les sels de pyrylium permettait d'atteindre cette série et si les étapes de cette réaction pouvaient être précisées.

Signalons que Dimroth et Neubauer ([3]) préparent le benzyl-2 triphényl-2.4.6 α-pyranne par action du benzyl-lithium sur le tétrafluoroborate de triphényl-2.4.6 pyrylium; Köbrich et Wunder ([4]) par action du bromure de phénylmagnésium sur le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium (I *a*) obtiennent la méthyl-4 phényl-6 heptadiène-3.5 one-2, ces auteurs pensent que cette cétone provient de l'ouverture de l'α-pyranne correspondant. D'autre part, le perchlorate de diphényl-2.4 chroménylium a été réduit par l'iodure de méthylmagnésium ([5]) et par le bromure de phénylmagnésium ([6]) en chromènes-2 H correspondants.



Le composé (I *a*) est préparé suivant la méthode de Diels et Alder [7] par condensation de l'oxyde de mésityle et de l'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique. (I *b*) est obtenu selon Balaban et Nenitzescu [8] par action du chlorure de propionyle sur le chlorure de *t*-butyle en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons engagé successivement avec l'iodure de méthylmagnésium les perchlorates (I *a*) et (I *b*), l'hydrolyse est effectuée en milieu neutre. Les rendements sont respectivement de 57 et de 54 % en α-pyrannes (II *a*) et (II *b*).

Pour la condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec (I *a*) si l'hydrolyse est conduite en milieu acide on obtient à côté de (II *a*) un isomère déjà signalé [1], le triméthyl-2.2.6 méthylène-4 dihydro-2.3 pyranne. Il est intéressant de remarquer que, pour cette condensation, nous n'avons pas constaté la présence dans les produits de la réaction de la diméthyl-4.6 heptadiène-3.5 one-2 (IV *a*). D'autre part, nous avons pu réaliser en milieu acide la cyclisation de (IV *a*) en (II *a*), ces derniers résultats seront publiés ultérieurement.

La structure de (II *b*) a été vérifiée en hydrogénant ce composé à la pression atmosphérique en présence de nickel Raney, on obtient la diméthyl-5.7 nonanone-3 (V *b*).

En traitant le sel de pyrylium (I *a*) par un excès d'iodure de méthyle, on obtient avec un rendement de 66 % le triméthyl-2.4.6 heptadiène-3.5 ol-2 (III *a*). Cet alcool a été préparé également avec un rendement de 86 % par action de l'iodure de méthylmagnésium sur (II *a*).

Braude et Coles [9] signalent pour (III *a*) un spectre ultraviolet présentant un maximum d'absorption à 228 mμ (ε 8 000), ce qui n'est pas le cas de notre produit (III *a*).

Nous avons été ainsi amenés à synthétiser l'alcool (III *a*) en faisant réagir le bromacétate d'éthyle sur l'oxyde de mésityle en présence de zinc. Le diméthyl-3.5 hexadiène-2.4 oate d'éthyle obtenu, traité par l'iodure de méthylmagnésium conduit à l'alcool tertiaire (III *a*). Les deux alcools (III *a*) que nous avons préparés par des méthodes différentes ont des constantes physiques et des spectres ultraviolets et infrarouges identiques.

Tétraméthyl-2.2.4.6 *α-pyranne*, $C_9H_{14}O$ (II *a*). — $É_{18}$ 47°; n_D^{25} 1,4570; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 282 mμ (ε 3 848); ν (C=C) 1 608 et 1 666 cm⁻¹. En accord avec [1].

Diéthyl-2.6 *diméthyl*-2.4 *α-pyranne*, $C_{11}H_{18}O$ (II *b*). — $É_{12}$ 67°; n_D^{25} 1,4640; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 283 mμ (ε 4 085); ν (C=C) 1610 et 1670 cm^{-1}.

Diméthyl-5.7 *nonanone*-3, $C_{11}H_{22}O$ (V *b*). — $É_{12}$ 82°; n_D^{25} 1,4282; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 280 mμ (ε 34); ν (C=O) 1717 cm^{-1}.

Triméthyl-2.4.6 *heptadiène*-3.5 ol-2, $C_{10}H_{18}O$ (III *a*). — $É_1$ 40°; n_D^{25} 1,4630; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 240 mμ (ε 3 229), 220 mμ (ε 5 193); ν (C=C) 1670 et 1 638 cm^{-1}.

Les spectres ont été réalisés sur des produits isolés par chromatographie gazeuse; pour (II *a*) et (II *b*) la séparation est faite sur une colonne de Chromosorb W imprégnée de graisse Apiezon M, pour les autres composés sur une colonne de Celite C_{22} imprégnée de Carbowax 1500.

Nous poursuivons cette étude en vue de préciser le mécanisme de l'action des organomagnésiens sur (I) afin de déterminer notamment les conditions d'isomérisation de (II) et de (IV).

(*) Séance du 8 juin 1964.

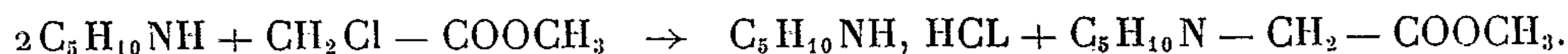
(1) A. Hinnen et J. Dreux, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1747; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(2) R. Gompper et O. Christmann, *Ber.*, 94, 1961, p. 1784.
(3) K. Dimroth et G. Neubauer, *Ber.*, 92, 1959, p. 2042.
(4) G. Köbrich et D. Wunder, *Ann. Chem.*, 654, 1962, p. 131.
(5) R. Elderfield et Te Piao King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5439.
(6) A. Löwenbein et B. Rosenbaum, *Ann. Chem.*, 448, 1926, p. 223.
(7) O. Diels et K. Alder, *Ber.*, 60, 1927, p. 716.
(8) A. Balaban et C. Nenitzescu, *Ann. Chem.*, 625, 1959, p. 74.
(9) E. Braude et J. Coles, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1425.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la pipéridine sur la n-monochloroacétylpipéridine.* Note (*) de Mlle **Josette Parrot** et M. **Marcel Paty**, présentée par M. Marcel Delépine.

La pipéridine réagit sur la monochloroacétylpipéridine en donnant la N-pipéridino N'-acétylpipéridine. Cet amide se trouve également dans les produits de l'action de la pipéridine sur le monochloroacétate de méthyle : ce qui montre que, à côté du pipéridino N-acétate de méthyle, il se forme aussi la N-monochloroacétylpipéridine.

Dans une Note précédente [1], nous avions indiqué que le monochloroacétate de méthyle, agissant sur la pipéridine, conduisait au chlorhydrate de pipéridine et au pipéridino-N-acétate de méthyle, par suite de la réaction principale



$$2\,C_5H_{10}NH + CH_2Cl - COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}NH, HCL + C_5H_{10}N - CH_2 - COOCH_3.$$

A côté de cet ester, nous avions également obtenu un produit rouge, brun clair, à aspect résineux, que nous n'avions pas encore identifié. Au bout de plusieurs semaines, il a donné naissance à des cristaux, très solubles dans l'acétone, et moins solubles dans l'éther, F 36-37°C; après purification à l'aide de ce dernier, ils fondent à F 51°C.

Le spectre infrarouge de ce composé, en solution dans le tétrachlorure de carbone, présente une bande d'absorption à 1650 cm^{-1}, correspondant au carbonyle d'un amide. Nous avons pensé que nous étions en présence de la N-*pipéridino* N'-*acétylpipéridine*, $C_5H_{10}N—CO—CH_2—NC_5H_{10}$, résultant de l'action de la pipéridine sur la N-monochloroacétylpipéridine, produit normal de l'action d'un ester sur une amine secondaire.

Nous avons en effet obtenu les mêmes cristaux, F 51°C, en mettant la N-monochloroacétylpipéridine en présence de pipéridine, en solution dans l'éther anhydre. Il apparaît rapidement des cristaux de chlorhydrate de pipéridine. Ceux-ci sont séparés par filtration, et lavés à l'acétone. Par l'addition d'éther à la solution acétonique obtenue, il se sépare une couche huileuse rouge brun clair qui cristallise par refroidissement; en reprenant ces cristaux impurs par beaucoup d'éther, puis, en laissant l'éther s'évaporer, on obtient les cristaux purs F 51°C.

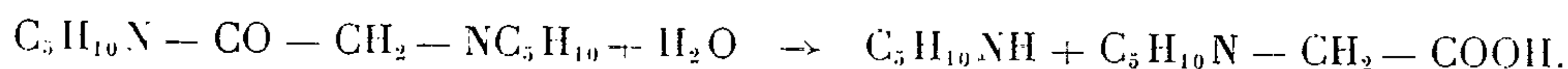
Nous avons vérifié leur constitution par :

— leur *chloroplatinate*, cristaux orangés, F 212-213°C, sur lequel un dosage de platine a donné : Pt, calculé %, 23,49; trouvé %, 23,36;

— leur *analyse élémentaire :* $C_{12}H_{22}ON_2$, calculé %, C 68,57; H 10,48; O 7,62; N 13,33; trouvé %, C 67,96-68,12; H 10,58-10,40; O 7,59-7,66; N 13,42-13,63;

— enfin leur *hydrolyse* en milieu chlorhydrique. Après évaporation de l'eau, les cristaux restant ont été dissous par une solution aqueuse de

soude; puis nous avons fait une extraction à l'éther : la couche éthérée, saturée par HCl sec, a donné des cristaux en aiguilles, F 245°C, de chlorhydrate de pipéridine; la couche aqueuse, par évaporation à sec, a abandonné un sel de sodium, qui a été dissous dans l'alcool, puis précipité par l'acétone, ce qui a donné des cristaux, F 278-280°C, de pipéridino N-acétate de sodium. Cette hydrolyse a donc donné de la pipéridine et de l'acide pipéridino N-acétique, suivant la réaction



$$C_5H_{10}N - CO - CH_2 - NC_5H_{10} + H_2O \rightarrow C_5H_{10}NH + C_5H_{10}N - CH_2 - COOH.$$

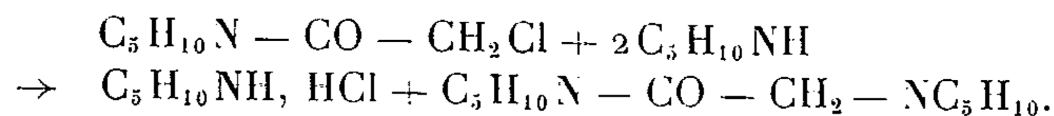
La coupure s'est donc faite entre l'atome d'azote du premier noyau pipéridinique et l'atome de carbone du carbonyle.

La présence de la N-pipéridino N'-acétylpipéridine dans les produits résultant de l'action de la pipéridine sur le monochloroacétate de méthyle montre que, si la réaction principale est bien celle qui donne naissance au pipéridino-N-acétate de méthyle, le milieu réactionnel est également le siège de la réaction normale d'une amine secondaire sur un ester, conduisant à l'amide N-substitué :



$$C_5H_{10}NH + CH_2Cl - COOCH_3 \rightarrow CH_3OH + C_5H_{10}N - CO - CH_2Cl;$$

mais l'atome de chlore de $—CH_2Cl$, en raison de sa grande mobilité, réagit immédiatement sur la pipéridine :



$$C_5H_{10}N - CO - CH_2Cl + 2C_5H_{10}NH$$
$$\rightarrow C_5H_{10}NH, HCl + C_5H_{10}N - CO - CH_2 - NC_5H_{10}.$$

La N-pipéridino N'-acétylpipéridine n'avait jamais encore été décrite. Il semble d'ailleurs qu'on n'ait jamais encore signalé de composés de ce type, possédant deux noyaux de pipéridine.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) Mme Y. Ursy et M. M. Paty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.

(*Faculté des Sciences, Chimie S. P. C. N., Bordeaux-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action isomérisante des réactifs de Grignard et de Reformatsky sur les époxy-5.6 cholestanols-3β.* Note (*) de

M. **Sylvestre Julia**, Mlle **Colette Neuville** et M. **René Kévorkian**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'époxy-5.6β cholestanol-3β est transformé par l'iodure de méthylmagnésium en méthyl-6α 5α-cholestanediol-3β.6β et par le bromure de magnésium ou le zincique du bromoacétate d'éthyle en hydroxy-3β 5α-cholestanone-6. Le même zincique isomérise l'époxy-5.6α cholestanol-3β principalement en hydroxy-3β 5β-cholestanone-6.

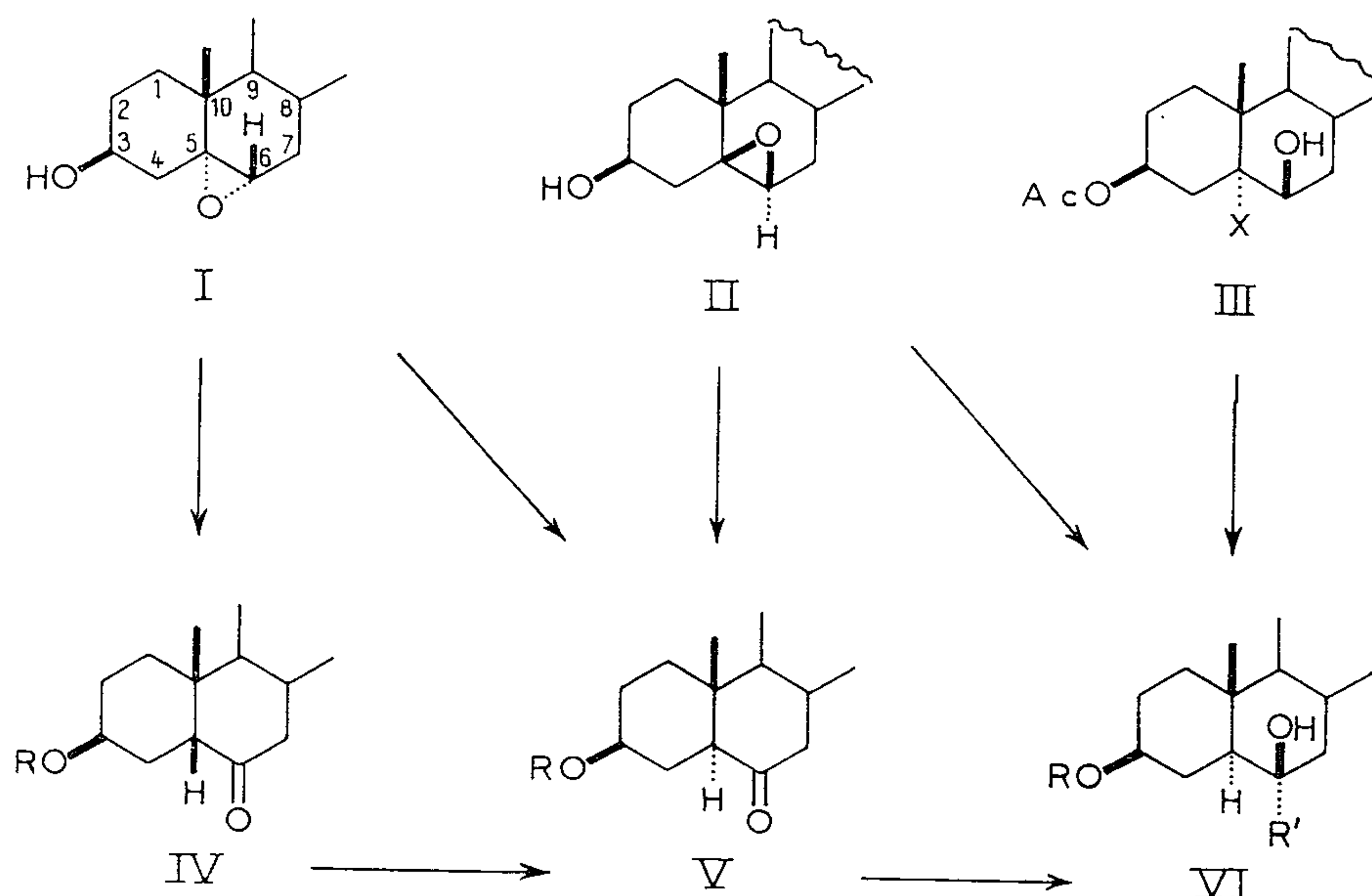
Une très récente communication vient de mentionner les transpositions de l'époxy-2β 3β 5α-cholestane par l'iodure de méthyl-magnésium ([1]). Nous avons aussi observé des réactions similaires avec les époxydes (I) et (II). Le β-époxyde (II) ([2]) traité par un grand excès d'iodure de méthyl-magnésium pendant 10 h à reflux dans le benzène, donne 36 % de méthyl-6α 5α-cholestanediol-3β.6β (VI, R = H, R' = CH_3), F 194°. Ce diol est acétylé en 3-monoacétate correspondant $C_{30}H_{52}O_3$, F 163° et est oxydé en méthyl-6α hydroxy-6β 5α-cholestanone-3, F 193°. Les points de fusion mélange et la comparaison des spectres infrarouges montrent que ces trois substances sont identiques à des échantillons authentiques ([3]). La chlorhydrine (III, X = Cl) et la bromhydrine (III, X = Br) sont aussi transformés par l'iodure de méthyl-magnésium en 20 % de diol (VI, R = H, R' = CH_3). L'acétoxy-3β méthyl-6α 5α-cholestanol-6β est déshydraté par les acides acétique et *p*-toluènesulfonique dans l'anhydride acétique pour donner l'acétoxy-3β méthyl-6 cholestène-5, F 115°. Il a été assez surprenant de constater que la déshydratation par le bisulfate de potassium dans l'anhydride acétique donnait l'acétoxy-3β méthylène-6 5α-cholestane ([4]), $C_{30}H_{50}O_2$, F 122° $[\alpha]_D - 3°$. Ce dernier acétate est saponifié en hydroxy-3β méthylène-6 5α-cholestane ([5]), $C_{28}H_{48}O$, F 120°, $[\alpha]_D + 16°$, qui est oxydé en méthylène-6 5α-cholestanone-3, $C_{28}H_{46}O$, F 158°, $[\alpha]_D + 5°$.

L'époxyde (II) traité par le bromure de phényl-magnésium donne 23 % de phényl-6α 5α-cholestanediol-3β 6β (VI, R = H, R' = C_6H_5), F 195° qui est identique au diol obtenu par le même traitement de l'acétoxy-3β 5α-cholestanone-6 ([6]).

Comme le β-époxyde (II) était transformé par les réactifs de Grignard en diols (VI) ([7]), il devenait probable que l'iodure de magnésium jouait un rôle important pour isomériser le β-époxyde en cétone (V, R = H) avant la formation finale du diol ([8]). En effet, après traitement de l'époxyde-β (II) par le bromure de magnésium dans l'éther-benzène à reflux pendant 8 h, nous avons pu isoler 22 % d'hydroxy-3β 5α-cholestanone-6 (V, R = H), F 140° seul ou mélangé avec un échantillon authentique.

En 1932, G. R. Clemo et J. Ormston [9] avaient indiqué que l'action selon Reformatsky du zinc et du bromoacétate d'éthyle sur l'époxy-cyclohexane donnait lieu à une isomérisation intermédiaire de l'époxyde en cyclopentane-carboxaldéhyde qui réagissait ensuite pour donner finalement le cyclopentyl-3 hydroxy-3 propionate d'éthyle.

Nous nous sommes demandé quelle serait l'action sur l'époxyde (II) d'un organozincique préalablement préparé dans le benzène à partir du bromoacétate d'éthyle et du zinc. Un tel traitement à chaud pendant 5 h



nous a donné 48 % d'hydroxy-3 β 5 α-cholestanone-6 (V, R = H) authentique ainsi que son acétate. De la même manière, l'époxyde-α (I) a donné 17 % de 5 α-cétol (V, R = H) [10] et 38 % d'hydroxy-3 β 5 β-cholestanone-6 (IV, R = H), $C_{27}H_{46}O_2$, F 93°, $[\alpha]_D - 47°$. Par acétylation, ce cétol donne l'acétate correspondant (IV, R = Ac), $C_{29}H_{48}O_3$, F 138°, $[\alpha]_D - 26°$ et par oxydation, on obtient la 5 β-cholestanedione-3.6, $C_{27}H_{44}O_2$, F 178°, $[\alpha]_D - 71°$ [11]. Conformément à sa structure, le 5 β-cétol (IV, R = H) est isomérisé par séjour sur alumine alcaline en 5 α-cétol (V, R = H). Nous avons aussi étudié l'action des réactifs de Grignard et de Reformatsky sur les acétoxy-3 β époxy-4.5 α et β cholestanes et ces résultats encore incomplets feront l'objet d'une communication ultérieure.

(Ci-dessus les schémas des produits signalés dans cette Note. Les stéroïdes sont représentés seulement par leurs cycles A et B.)

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) P. N. Rao et J. C. Uroda, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1117.
(2) A. T. Rowland et H. R. Nace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2833.

(3) L. F. Fieser et J. Rigaudy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4660; S. Julia, M. Davis et G. H. R. Summers, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 742.

(4) Identique à un échantillon procuré par M. G. Muller (*Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 24837).

(5) Mentionné F 110-113°, par R. A. Micheli et T. H. Applewhite (*J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 345, travail non publié de W. G. Dauben et G. H. Berezin).

(6) R. A. Sneen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3971.

(7) Y. Urushibara et M. Chuman (*Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 1124); M. Chuman (*Ibid.*, 45, 1951, p. 6651) signalaient que l'époxyde (II) était transformé par l'iodure de méthylmagnésium en 40 % d'un diol F 195°, pour lequel ils proposaient la structure d'un méthyl-5α cholestanediol-3β.6β.

(8) *Voir* P. N. Rao et J. C. Uroda (*loc. cit.*) qui indiquent de bonnes références sur les cas connus de transposition des époxydes par les réactifs de Grignard.

(9) *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1778; 1933, p. 362.

(10) L'origine de ces 17 % de 5α-cétol est probablement due à ce que de nombreux lavages acides et alcalins sont nécessaires pendant l'élaboration du produit.

(11) V. Prelog et E. Tagmann, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 1880; J. S. Moffatt, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 812.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais de préparation des dialdéhydes de la pyridine.* Note (*) de MM. **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

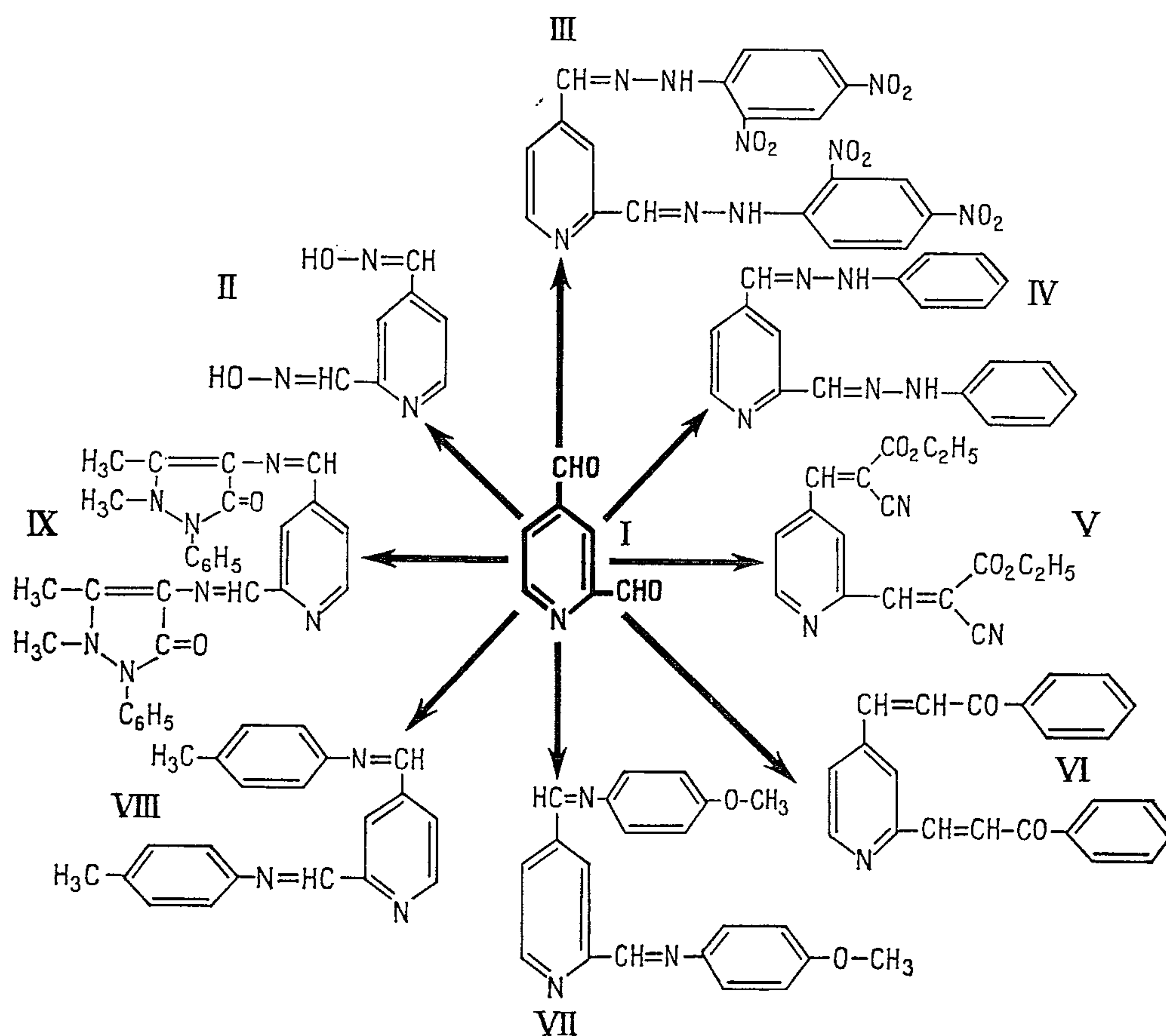
On a préparé la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.4 et un certain nombre de ses dérivés ainsi que les dinitro-2.4 phénylhydrazones des pyridine-dicarboxaldéhydes-2.3, -3.4 et -2.5.

Les dialdéhydes de la pyridine, à l'exception de la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.6, sont encore mal connus ou inconnus bien qu'ils aient suscité un certain nombre de recherches [(1) à (5)].

C'est pourquoi nous avons entrepris la préparation et l'étude de cette série de composés. Nous communiquons les premiers résultats obtenus qui concernent les dialdéhydes-2.3, -2.4, -2.5 et -3.4.

Nous avons d'abord réduit les di-N-méthylanilides des acides pyridine-dicarboxyliques-2.4 et -2.5 par $LiAlH_4$ selon Weygand et Eberhardt (6).

Nous n'avons isolé par cette méthode qu'une petite quantité de pyridine-dicarboxaldéhyde-2.4 (F 72°C) et nous n'avons pas pu séparer la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.5.



Par contre, nous avons pu préparer par action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine sur le mélange réactionnel les bis-dinitro-2.4-phénylhydrazones des pyridinesdicarboxaldéhydes-2.4 et -2.5 [(III) et (XI)].

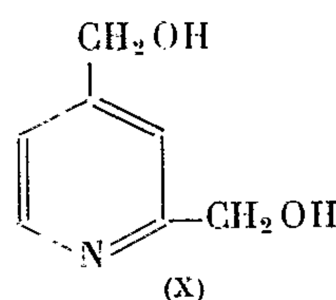
Les quantités de phénylhydrazones obtenues montrent que le rendement en aldéhyde est, pour chaque opération, de l'ordre de 65 %.

Cette méthode présentant de grandes difficultés d'extraction, nous avons préféré réduire les esters diméthyliques des acides pyridine-dicarboxyliques.

Le diester méthylique, en solution dans le T. H. F., est réduit à — 80°C par l'hydrure d'aluminium-lithium pendant 30 mn.

On arrête la réaction par addition d'acide acétique. Puis on évapore le solvant, on reprend par HCl 2N et l'on extrait au chloroforme.

Dans ces conditions, nous avons pu préparer, avec un rendement de 15% la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.4. Si la réduction de la pyridine-dicarboxylate de méthyle-2.4 est faite à 0°C, on obtient, avec un faible rendement, la dihydroxyméthyl-2.4 pyridine, non encore décrite :



(X)

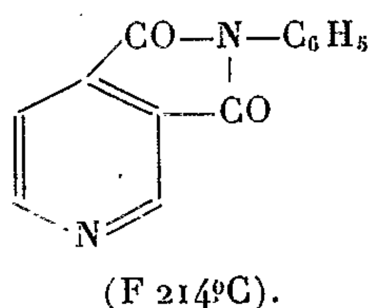
La pyridine-dicarboxaldéhyde-2.4 ([1]) est un corps incolore bien cristallisé fondant à 72°C et verdissant à l'air. Nous l'avons caractérisé par une série de réactions résumées par le tableau qui suit; le dialdéhyde a été condensé avec les réactifs habituels de la fonction ainsi qu'avec l'acétophénone, le cyanacétate d'éthyle, la paraanisidine, la paratoluidine et l'aminoantipyrine [(I) à (IX)].

Nous n'avons pas isolé la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.5 mais préparé sa bis-dinitro-2.4-phénylhydrazone (XI) par action de la dinitro-2.4-phénylhydrazine sur les mélanges obtenus par réduction de l'ester diméthylique.

En ce qui concerne les pyridine-dicarboxaldéhydes-2.3 et -3.4, nous avons seulement réduit les diesters méthyliques correspondants.

Les dialdéhydes n'ont pas encore été séparés mais nous avons pu préparer comme dans le cas de la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.5 les bis-dinitro-2.4-phénylhydrazones [(XII) et (XIII)].

Notons qu'en essayant d'obtenir la bis-N-méthylcarboxanilide-3.4-pyridine, nous avons isolé le phényl-imide suivant déjà signalé par Strache ([7]) :



(F 214°C).

Nous décrivons les différents produits que nous avons préparés.

(I) *Pyridine-dicarboxaldéhyde*-2.4. F 72°C; cristaux incolores purifiés par sublimation.

Analyse : $C_7H_5NO_2$, calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 62,3; H 3,8; N 10,2.

(II) *Dioxime*. F 240°C; prismes incolores.

Analyse : $C_7H_7N_3O_2$, calculé %, C 50,91; H 4,27; N 25,44; trouvé %, C 50,8; H 4,3; N 25,6.

(III) *Bis-dinitro*-2.4-*phénylhydrazone*. F 331°C; aiguilles jaunes.

Analyse : $C_{19}H_{13}N_9O_8$, calculé %, C 46,06; H 2,65; N 25,45; trouvé %, C 46,1; H 2,7; N 25,4.

(IV) *Bis-phénylhydrazone*. F 212°C; aiguilles jaunes.

Analyse : $C_{19}H_{17}N_5$, calculé %, C 72,36; H 5,43; N 22,21; trouvé %, C 72,5; H 5,15; N 22,2.

(V) *Bis-(β-carboxylate d'éthyle β-cyanovinyl)*-2.4 *pyridine*. F 156°C; aiguilles mauves.

Ce composé s'obtient par condensation de 2 moles de cyanacétate d'éthyle avec une de dialdéhyde dans l'alcool.

Analyse : $C_{17}H_{15}N_3O_4$, calculé %, C 62,76; H 4,65; N 12,92; trouvé %, C 62,7; H 4,9; N 13,0.

(VI) *Bis-(β-benzoylvinyl)*-2.4 *pyridine*. F 162°C; aiguilles jaune pâle; s'obtient par condensation de l'acétophénone en milieu basique (K_2CO_3).

Analyse : $C_{23}H_{17}NO_2$, calculé %, C 81,40; H 5,05; N 4,13; trouvé %, C 81,3; H 5,2; N 4,2.

(VII) *Bis-(p-méthoxyphényliminométhyl)*-2.4 *pyridine*. F 137°C; lamelles incolores.

Analyse : $C_{21}H_{19}N_3O_2$, calculé %, C 73,03; H 5,54; N 12,17; trouvé %, C 72,7; H 5,6; N 12,1.

(VIII) *Bis-(p-tolyliminométhyl)*-2.4 *pyridine*. F 128°C; aiguilles jaune pâle.

Analyse : $C_{21}H_{19}N_3$, calculé %, C 80,51; H 6,07; N 13,42; trouvé %, C 80,4; H 6,1; N 13,4.

(IX) *Bis-(phényl-1' diméthyl-2'.3' pyrazoline-3' one-5' iminométhyl-4')*-2.4 *pyridine*. Ce composé s'obtient bien par condensation de l'aminoantipyrine avec le dialdéhyde. F 264°C; cristaux jaune pâle.

Analyse : $C_{29}H_{27}N_7O_2$, calculé %, C 68,91; H 5,35; N 19,46; trouvé %, C 69,0; H 5,6; N 19,2.

(X) *Dihydroxyméthyl*-2.4 *pyridine*. F 66°C; cristaux incolores.

Analyse : $C_7H_9NO_2$, calculé %, C 60,42; H 6,52; N 10,07; trouvé %, C 60,2; H 6,6; N 10,2.

(XI) *Bis-dinitro*-2.4 *phénylhydrazone de la pyridine-dicarboxaldéhyde*-2.5. F 339°C; cristaux rouge brique.

Analyse : $C_{19}H_{13}N_9O_8$, calculé %, C 46,06; H 2,65; N 25;45; trouvé %, C 45,9; H 2,8; N 25,4.

(XII) *Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone de la pyridine-dicarboxaldéhyde-2.3.* F 265°C; microcristaux jaunes.

Analyse : $C_{19}H_{13}N_9O_8$, calculé %, C 46,06; H 2,65; N 25,45; trouvé %, C 46,1; H 2,7; N 25,4.

(XIII) *Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone de la pyridine-dicarboxaldéhyde-3.4.* F 279°C; microcristaux jaunes.

Analyse : $C_{19}H_{13}N_9O_8$, calculé %, C 46,06; H 2,65; N 25,45; trouvé %, C 46,1; H 2,6; N 25,3.

Les deux di-N-méthylanilides des acides pyridine-dicarboxyliques-2.4 et -2.5 que nous avons été amenés à préparer n'ont pas, à notre connaissance, été décrits.

Bis-N-méthylcarboxanilide-2.4 pyridine. F 164°C; prismes incolores.

Analyse : $C_{21}H_{19}N_3O_2$, calculé %, C 73,03; H 5,54; N 12,17; trouvé %, C 73,1; H 5,6; N 12,1.

Bis-N-méthylcarboxanilide-2.5 pyridine. F 162°C; prismes incolores.

Analyse : $C_{21}H_{19}N_3O_2$, calculé %, C 73,03; H 5,54; N 12,17; trouvé %, C 72,9; H 5,5; N 12,1.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) W. MATHES et W. SAUERMILCH, *Chem. Ber*, 88, 1955, p. 1276.
(2) F. WEYGAND, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 357.
(3) J. P. WIBAUT et H. BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 74, 1955, p. 241.
(4) J. SUPNIEVSKI, T. BANY et J. KAUPINSKA, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, classe 11, 3, 1955, p. 55-64.
(5) J. S. MAC FADYEN et TH. S. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 586.
(6) F. WEYGAND et EBERHARDT, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 458.
(7) D. HEINERT et A. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3943.
(8) STRACHE, *Monats. Chem.*, 11, 1890, p. 145.

(*I. N. S. de Chimie Industrielle* et *Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage polarovoltrique des acides α-aminés en milieu acétique.* Note (*) de M. **Robert Luft** et Mme **Suzanne Caillé**, présentée par M. Georges Champetier.

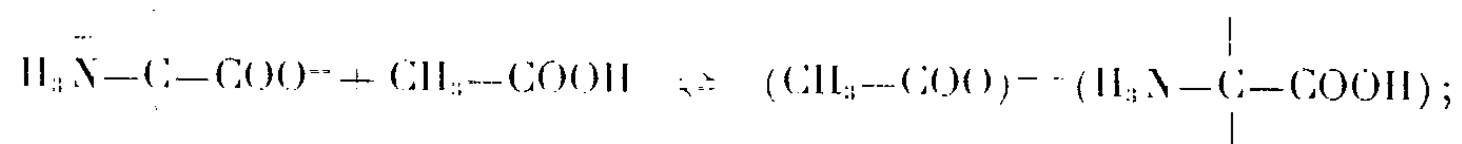
Le dosage polarovoltrique des acides α-aminés en milieu acétique ne présente pas certains inconvénients de la méthode potentiométrique et possède sur cette dernière l'avantage d'une précision plus élevée des résultats.

En milieu aqueux le dosage des acides α-aminés ne peut être réalisé avec une précision satisfaisante, car, déjà dans le cas du composé le plus simple de la série, le glycocolle, la basicité de l'ion carboxylate (pK_1 2,35) et l'acidité de l'ion ammonium (pK_2 9,78) sont simultanément trop faibles pour donner lieu à des dosages corrects.

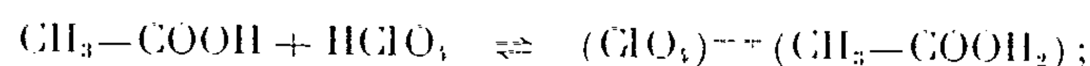
Les résultats ont été considérablement améliorés à partir du moment où, renonçant au milieu aqueux, J. B. Conant, N. F. Hall et T. H. Werner [1], puis C. W. Piffer et E. G. Wollish [2], ont préconisé l'emploi de l'acide acétique comme solvant. Cette substance présente une constante diélectrique encore suffisamment élevée pour qu'on puisse admettre que la plupart des molécules d'un acide aminé se trouvent sous forme de zwitterions dans les solutions acétiques. D'autre part, ce solvant, plus acide que l'eau, a pour effet d'accroître la force de la fonction basique des acides α-aminés et d'exercer vis-à-vis des acides forts un effet de nivellement bien plus faible que l'eau. L'acide perchlorique étant l'acide le plus fort en milieu acétique, c'est lui qui sert habituellement d'agent titrant dans le dosage étudié.

Dans l'hypothèse de la prédominance de la forme zwitterion des acides α-aminés en solution acétique et en admettant que ces substances se comportent alors comme des bases fortes, la réaction de dosage peut être schématisée comme suit :

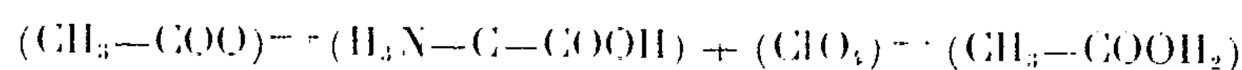
— Mise en solution de l'acide α-aminé :

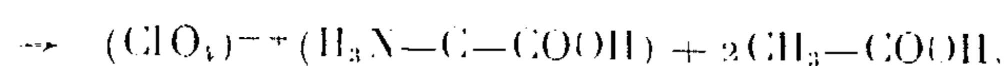


— Mise en solution de l'acide perchlorique :



— Réaction des deux paires d'ions lors du mélange des solutions





Il faut noter que, même si l'hypothèse de la prépondérance de la forme zwitterion en milieu acétique devait être rejetée, le dosage conduirait cependant à la formation de la même paire d'ions.

La méthode de dosage la plus courante fait appel à la potentiométrie, mais comporte un certain nombre de difficultés techniques [(1), (3)], ce qui nuit à une détermination très précise du point d'équivalence. Aussi avons-nous préféré utiliser la méthode polarovoltrique « à électrodes polarisées » (4) qui a fourni depuis quelques années d'excellents résultats dans un grand nombre de dosages effectués dans des milieux divers.

Au cours d'une série préliminaire de mesures (5) nous avons pu mettre en évidence (tableau I) que de petites quantités d'eau ou d'acide formique qui facilitent la mise en solution des acides α-aminés ne nuisaient en rien à la précision du dosage polarovoltrique.

TABLEAU I.

Solutions acétiques de glycocolle.

Titre.	Millilitres de H_2O pour 100 ml de solution.	Millilitres de HCOOH pour 100 ml. de solution.	Écarts entre les mesures et les valeurs calculées.
N/10	0	0	1/1 000
N/10	0,2 à 0,4	0	1/1 000
N/10	0	3	1/1 000
N/50	0	0	2/1 000
N/50	0,5	0	3/1 000
N/50	0	10	4/1 000

Pour cette raison nous avons réalisé toutes nos solubilisations d'acides α-aminés en utilisant au plus 4 à 5 ml d'acide formique (6). Les solutions acétiques d'acide perchlorique ont été préparées à partir de solutions à 65 % d'acide perchlorique pur et d'acide acétique glacial dont la teneur en eau était de 1 g par litre environ, sans addition d'anhydride acétique. En opérant de cette façon, une solution N/10 d'acide perchlorique contient environ 6,5 g d'eau par litre; cette quantité est suffisamment faible pour qu'on ne dépasse pas 0,2 à 0,3 ml d'eau dans 100 ml de solution en fin de dosage. Pour tous nos essais l'échantillon d'acide α-aminé a été dissous dans 50 ml d'acide acétique additionné ou non d'eau ou d'acide formique. Les dosages ont été effectués en utilisant une burette thermostatisée à 25,0 ± 0,1°C, pour éviter les corrections éventuelles du titre des solutions, car le coefficient de dilatation de l'acide acétique est très élevé.

La comparaison de deux séries de dosages que nous avons menées parallèlement, l'une par potentiométrie, l'autre par polarovoltrie, fait apparaître (tableau II) que pour des solutions acétiques de glycocolle dont la normalité est comprise entre N/1 et N/50 la polarovoltrie est la technique la plus précise. Nous avons ensuite vérifié ce résultat pour une série d'acides α-aminés.

TABLEAU II.

Comparaison de dosages polarovoltriques et potentiométriques.

Acide α-aminé.	Polarovoltrie.	Potentiométrie.	Acide α-aminé.	Polarovoltrie.	Potentiométrie.
Glycocolle N/ 1.....	2/1 000	10/1 000	Glycocolle N/50.....	2/1 000	10/1 000
» N/ 2.....	1/1 000	10/1 000	Alanine N/50.......	1/1 000	5/1 000
» N/ 5.....	2/1 000	3/1 000	Valine N/50........	3/1 000	12/1 000
» N/10.....	1/1 000	8/1 000	Isoleucine N/50.....	2/1 000	5/1 000
» N/20.....	1/1 000	3/1 000	Ac. aspartique N/50..	2/1 000	22/1 000
» N/50.....	2/1 000	10/1 000	Ac. glutamique N/50.	5/1 000	12/1 000

Dans une dernière série d'essais nous avons étendu le dosage polarovoltrique à un ensemble d'acides α-aminés de structures très variées (tableau III) qui avaient fait précédemment l'objet d'une étude du dosage potentiométrique ([7]). La fonction amine est toujours dosée complètement et exclusivement, quelles que soient les autres fonctions chimiques présentes éventuellement dans la molécule.

TABLEAU III.

Courbes de titration en V.			Courbes de titration en S.		
Acide α-aminé.	Polarovoltrie.	Potentiométrie ([7]).	Acide α-aminé.	Polarovoltrie.	Potentiométrie ([7]).
Glycocolle N/50.....	2/1 000	10/1 000	Ac. aspartique N/50.	2/1 000	10/1 000
Alanine N/50.....	1/1 000	10/1 000	Ac. glutamique N/50.	5/1 000	10/1 000
Valine N/50.....	3/1 000	10/1 000	Asparagine N/50.	5/1 000	10/1 000
Leucine N/50.....	3/1 000	10/1 000	Glutamine N/50.	6/1 000	10/1 000
Isoleucine N/50.....	2/1 000	10/1 000	Sérine N/50.	1/1 000	8/1 000
Arginine N/50.....	1/1 000	10/1 000	Thréonine N/50.	1/1 000	10/1 000
Tyrosine N/50.....	1/1 000	13/1 000	Phénylalanine N/50.	3/1 000	10/1 000
Histidine N/50.....	6/1 000	15/1 000	Cystine N/50.	7/1 000	18/1 000
			Méthionine N/50.	6/1 000	10/1 000

Les courbes de titration polarovoltrique des différents acides α-aminés N/50 affectent, soit la forme d'un V, soit celle d'un S ou d'un S inversé. Dans le cas des solutions de glycocolle, lorsque la concentration est supérieure à N/50, la courbe de dosage est du type S; pour une concentration égale ou inférieure à N/50 les courbes de dosage sont du type V. L'addition d'acide formique au milieu a peu d'influence sur la courbe de dosage des solutions de glycocolle; par contre, l'addition d'eau à des solutions de concentration égale ou inférieure à N/50 conduit à une déformation des courbes en V et au passage à des courbes en S dès que la quantité d'eau dépasse 1 ml pour 100 ml de solution.

Dans l'état actuel de nos recherches nous ne pouvons donner une interprétation de ce phénomène.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3047 et 3062; 50, 1928, p. 2367; 52, 1930, p. 4436 et 5715.

(2) *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 30.

(3) J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1028; 26, 1954, p. 1701.

(4) J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289.

(5) R. Luft et S. Caillé, 87e *Congrès des Sociétés savantes*, Poitiers, 1962.

(6) S. Caillé, *Diplôme d'Études Supérieures*, Poitiers, 1963.

(7) M. Vigneron, *Cahiers de Recherches*, no 4, p. 39-62 (Société de l'« Alimentation Équilibrée, Commentry ».

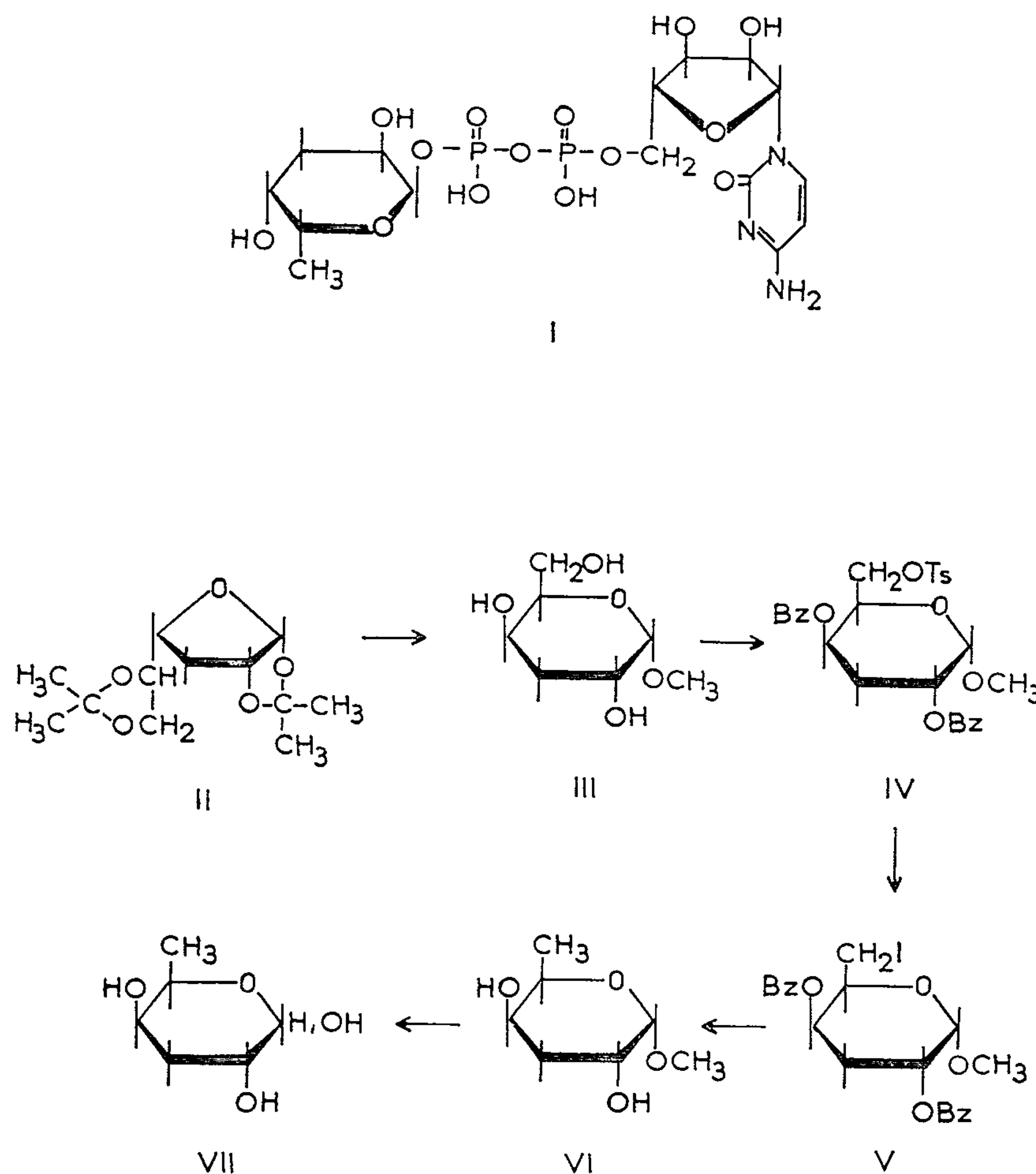
(*Laboratoire de Chimie VI, Faculté des Sciences de Poitiers, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une synthèse de l'abéquose.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Une nouvelle synthèse du bis-désoxy-3.6-D-galactose (abéquose) est décrite. Quelques dérivés inédits de ce composé sont présentés.

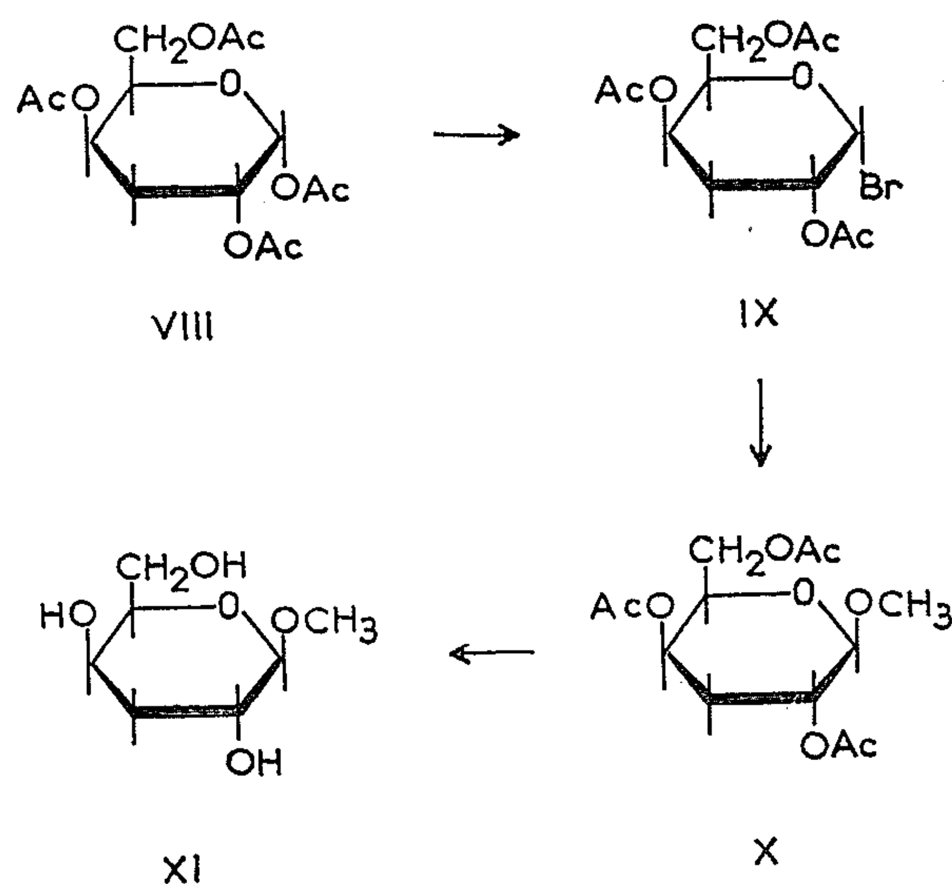
Parmi les bis-désoxysucres rencontrés dans la nature, les bis-désoxy-3.6 hexoses sont d'un intérêt considérable, du fait des propriétés antigéniques des bactéries ou polysaccharides à la structure desquels ces bis-désoxysucres participent [(1), (2)].

Le bis-désoxy-3.6-D-galactose (abéquose) (VII) entrant dans la composition du pyrophosphate cytidine-abéquose (I), coenzyme isolée de certains mutants de *Salmonella* (3), a déjà été l'objet de travaux portant sur sa synthèse [(4), (5)]. Nous proposons une nouvelle synthèse qui permet, en dehors du composé final (caractérisé par l'obtention de quelques dérivés inédits) d'isoler et caractériser pratiquement tous les produits des étapes intermédiaires.



Nous partons du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 désoxy-3-D-galactofuranose (II) (6) que nous transformons, par hydrolyse et méthylation simultanées, en méthyl désoxy-3-α-D-galactoside (III); ce dernier est caractérisé par ses tritosylate-2.4.6 et tribenzoate-2.4.6 (7). Nous le soumettons à une tosylation puis une benzoylation et cette opération nous conduit au méthyl di-O-benzoyl-2.4 tosyl-6-α-D-galactoside (IV) qui a pu être isolé à l'état pur. F 162-163°; $[\alpha]_D^{25}$-9 (c = 0,4, $CHCl_3$) ($C_{28}H_{28}O_6S$; calculé %, C 62,23; H 5,19; S 5,93; trouvé %, C 62,15; H 5,29; S 6,40).

A l'aide d'iodure de sodium nous obtenons le méthyl dibenzoyl-2.4 iodo-6 bis-désoxy-3.6-α-D-galactoside (V) qui, après réduction à l'aide de nickel Raney et débenzoylation avec le méthylate de sodium, nous



donne le méthyl bis-désoxy-3.6-α-D-galactoside (VI). Une hydrolyse acide de ce dernier nous conduit au bis-désoxy-3.6-D-galactose (VII) huileux. $É_{0,02}$ 120°; $[\alpha]_D^{23}$ 3,3 (c = 1, eau).

Caractérisé en outre par le tribenzoyl-1.2.4 bis-désoxy-3.6-D-galactose F 119° ($C_{27}H_{24}O_7$; calculé %, C 70,44; H 5,21; O 24,34; trouvé %, C 69,87; H 5,07; O 24,99) et par l'hydrazone de l'acide p-toluène sulfonique F 184° ($C_{13}H_{20}O_5N_2S$; calculé %, C 49,45; H 6,33; N 8,86; S 9,89; trouvé %, C 50,03; H 6,27; N 8,59; S 10,74); $[\alpha]_D^{27}$ 1 (c = 1, acétone).

Parallèlement, nous avons effectué la même synthèse en passant par les mêmes étapes mais dans la série β; nous avons pu contrôler la pureté des corps obtenus en appliquant la règle de Hudson à laquelle obéissent leurs pouvoirs rotatoires.

C'est ainsi que nous avons abouti au méthyl désoxy-3-β-D-galactoside (XI) après avoir synthétisé le tétracétyl-1.2.4.6 désoxy-3-α-D-galactoside (VIII). F 105°; $[\alpha]_D^{25}$ 67,5 (c = 0,2, $CHCl_3$) ($C_{14}H_{20}O_9$; calculé %, C 50,56; H 6,01; trouvé %, C 50,86; H 5,93). Une bromuration de ce tétracétate nous a permis d'obtenir le tri-O-acétyl-2.4.6 désoxy-3

bromo-1-α-D-galactose (IX) et une méthylation de ce dernier par le méthanol anhydre en présence de carbonate d'argent suivie d'une désacétylation par l'ammoniac [7], nous a conduit au méthyl désoxy-3-β-D-galactoside (XI).

A partir de cette étape nous avons réalisé la même suite de réactions en isolant les mêmes corps intermédiaires que pour la série α, jusqu'au méthyl bis-désoxy-3.6-β-D-galactoside. Les rendements ont été en général moins élevés que pour les isomères α mais toutefois il a été possible d'appliquer la règle de Hudson et de vérifier la pureté de tous ces intermédiaires [7].

Nous pensons que cette synthèse pourra rendre l'abéquose facilement accessible et permettra d'entreprendre la synthèse de ses esters phosphoriques conduisant au pyrophosphate cytidine-abéquose (I), coenzyme récemment isolée de *Salmonella typhimurium* [3].

(*) Séance du 8 juin 1964.
[1] A. M. Staub et R. Tinelli, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1961, p. 1637.
[2] O. Westphal et O. Luderitz, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 881.
[3] H. Nikaido et K. Jokura, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 6, 1961, p. 304.
[4] O. Westphal et J. Stirm, *Liebigs Ann. Chem.*, 620, 1959, p. 8.
[5] H. Zinner, B. Ernst et F. Kreienbring, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 821.
[6] F. Weygand et H. Wolz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 256.
[7] K. Antonakis, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Seine.*)

GÉOLOGIE. — *Manifestations éruptives dans l'Autunien de Blanzy-Creusot (Saône-et-Loire).* Note (*) de MM. **Pierre Collomb** et **Robert Feys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le bassin houiller et permien de Blanzy et du Creusot, un sondage a mis en évidence des roches éruptives interstratifiées dans l'Autunien.

De nombreux sondages, exécutés par les Houillères du bassin de Blanzy [1], ont permis d'arriver à une connaissance satisfaisante de l'ensemble du Permien et du Carbonifère du bassin de Blanzy et du Creusot [2]. Parmi ceux-là, le sondage de la Sorme [3], étudié à l'époque par l'un de nous et Ch. Greber, avait montré l'existence de roches éruptives interstratifiées dans le Permien. Ce fait ne s'est reproduit dans aucun des sondages effectués depuis lors; la Sorme est finalement le seul point du bassin où de telles roches soient connues. Aussi avons-nous repris leur étude.

Coupe stratigraphique sommaire du sondage de la Sorme. — Sous un peu d'alluvions et de sables pliocènes, le sondage de la Sorme a pénétré dans le Permien : grès et poudingues rouges avec quelques inclusions de schistes vert pâle qu'on peut rapporter au « Saxonien » au sens de F. Delafond [4]. Ce terme de « Saxonien » n'entraîne pas une attribution stratigraphique réelle, il s'agit plutôt d'un faciès; nous savons d'autre part que de tels grès rouges sont, au moins en partie, une variation latérale de l'Autunien.

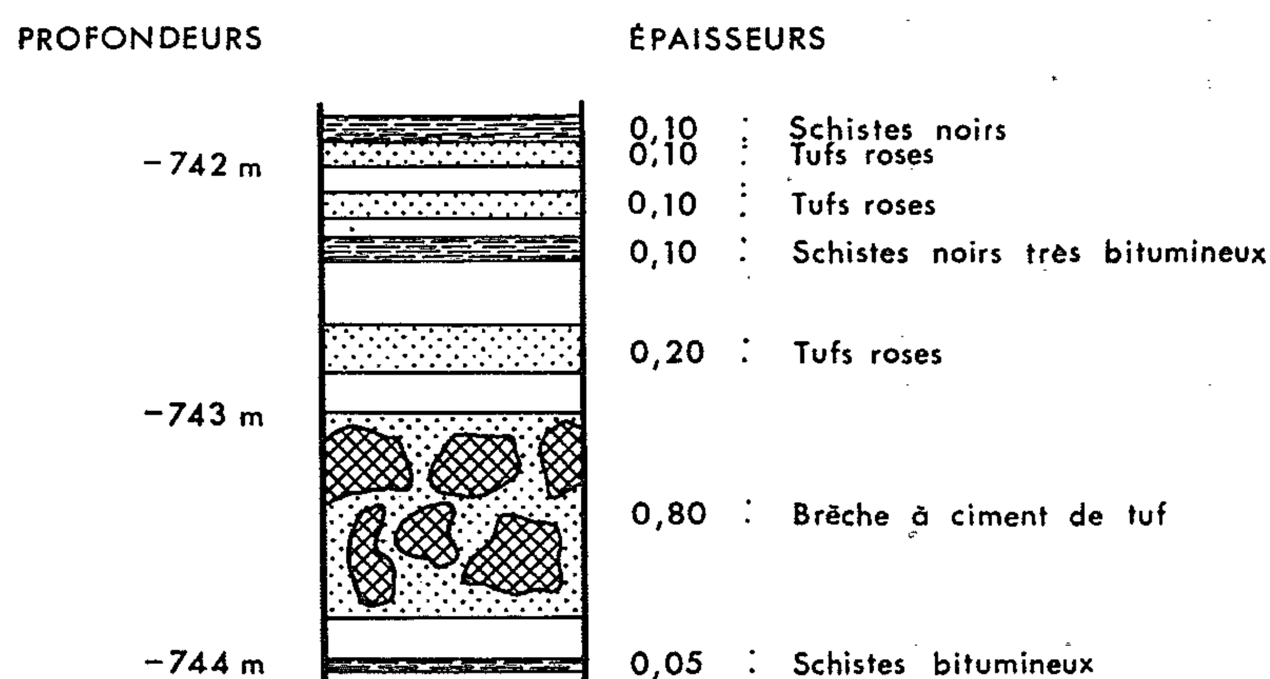
A partir de 235 m le sondage a été continué dans une épaisse formation de schistes, grès et poudingues gris et vert pâle qui se poursuit sans changements notables jusqu'à 820 m environ, et que nous attribuons à l'Autunien à cause de la présence de nombreuses *Lebachia* (*Walchia*) *piniformis* (Schlotheim *pars*) Florin et de schistes bitumineux. C'est dans cette partie du sondage que se trouvent les roches éruptives en question. En dessous, de 820 m jusqu'au fond (998,70 m), le sondage a traversé une assise monotone d'arkoses grossières et de poudingues, bourrés de gros éléments détritiques d'orthose rose saumon. Aucun fossile ne permet de la dater avec rigueur; il s'agit de cette assise « intermédiaire », « ambiguë », parfois épaisse de plusieurs centaines de mètres, qu'on peut attribuer au sommet du Stéphanien tout aussi bien qu'à la base de l'Autunien, et qui traduit le passage continu de l'un à l'autre de ces étages dans les bassins intrahercyniens.

Roches éruptives. — A 742 m de profondeur on trouve un tuf volcanique rose saumon panaché d'un peu de vert, coupé de minces lits gris, marqué de mouchetures ferrugineuses, et montrant parfois des éléments figurés millimétriques rappelant par leur forme des larmes bataves. Au micro-

scope on y reconnaît des éléments pyroclastiques, quartz et feldspaths éclatés et à angles vifs. Ces éléments de projection nagent dans un fond sombre et indéterminable évoquant une boue chargée de matière organiques. Une silicification secondaire rend cette roche très dure.

Elle est nettement interstratifiée; dans le détail on en voit plusieurs passages, entre 741,70 et 744 m (*fig.* 1), qui alternent avec des schistes bitumineux, ce qui donne à penser que ces tufs se sont déposés en eau calme.

Vers le bas, ces tufs prennent progressivement des caractères de « brèches », avec des fragments brisés irrégulièrement et recimentés, avec des orientations différentes, par le même tuf (743 m). Plus bas encore, ils repassent à des tufs francs qui reposent sur des schistes bitumineux à 744 m.



Détail de la coupe du sondage de la Sorme
(les blancs correspondent aux pertes de carottes).

A 761 m on trouve des tufs analogues, épais de 0,5 m environ, mais de structure nettement plus fine. De même à 809,20 m, mais cette fois le fond est plus noir, plus riche en matières organiques, et ils sont davantage silicifiés.

A 820 m enfin, c'est une roche de couleur blanc sale et de grain extrêmement fin, au point que c'est à peine si l'on peut encore y distinguer quelques éléments de quartz pyroclastique. Elle paraît résulter de l'altération d'une cinérite. Son apparence rappelle celle d'un « gore blanc »; aussi est-il tentant de la rapprocher de certains « tonstein » et roches apparentées décrits par A. Bouroz ([5]) qui avance l'hypothèse d'une origine volcanique, à propos d'une cinérite oligocène du Japon. Mais nous ne disposons pas ici d'éléments suffisants pour prendre position au sujet de la diagenèse de ces tufs et de l'origine des gores blancs de Blanzy.

Conclusions. — On ne peut qu'être surpris par l'étroite localisation de ces tufs. Comment se fait-il qu'on ne les ait observés qu'en un seul point : la Sorme, alors qu'ils ont dû être répandus dans tout le bassin, sinon au-delà ?

Peut-être est-ce en raison d'un mécanisme comparable à celui décrit par Francis ([6]) dans le Carbonifère d'Écosse où des tufs volcaniques passent latéralement par kaolinisation à de véritables tonstein dont l'altération est telle que la texture volcanique n'y est plus discernable ? Malheureusement dans l'ensemble du bassin de Blanzy nous ne connaissons pas jusqu'à présent de tonstein au même niveau que les roches éruptives de la Sorme. En raison des conditions très irrégulières de la sédimentation dans les cuvettes limniques du Massif Central, de tels tufs ont pu n'être conservés qu'exceptionnellement en de rares points privilégiés; dans la plupart des cas ils ont dû être lessivés, remaniés et redéposés plus loin, dilués dans une plus ou moins grande masse d'apports détritiques ou terrigènes où ils ont toutes chances de passer inaperçus.

Dans notre pays la tradition veut que sur les coupes minières soient couramment désignés comme schistes, grès ou marnes des faciès identiques à ceux qu'en Europe centrale les géologues appellent « tuffites » parce qu'ils contiennent en plus ou moins grande abondance des éléments pyroclastiques. Leur étude détaillée reste à entreprendre à ce point de vue; mais il y a peu de doutes, étant donné l'identité des faciès et du contexte paléogéographique, qu'ils ne se révèlent contenir de la même façon une quantité notable de matériel éruptif.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) La Direction générale des Houillères du bassin de Blanzy a bien voulu nous autoriser à publier ces résultats.

([2]) R. Feys et Ch. Greber, *Rev. Ind. Min.*, juin-juillet 1958 et *Publ. B. R. G. M.*, n° 21.

([3]) Sondage de la Sorme, emplacement : $x = 754,85$, $y = 190,65$, cote de l'orifice : 288 m; exécuté de 1943 à 1949; *Feuille géologique au* 80 000e, n° 136 (*Autun*).

([4]) F. Delafond, *Gîtes minéraux*, Paris, 1902.

([5]) A. Bouroz, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 82, 2e trimestre 1962, p. 77-94, *pl.* V à X.

([6]) E. H. Francis, *Bull. Geol. Surv. of Great Britain*, n° 17, 1961, p. 191-215.

(*Laboratoire de Géologie de l'E. N. S.* et *B. R. G. M., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les styles tectoniques des nappes bétiques orientales (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **François Fernex**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les Cordillères bétiques orientales, la délimitation et la définition exactes des unités ou nappes sont souvent rendues délicates par suite des actions superposées des phases tectoniques successives. De plus, lors des charriages, les séries profondes se sont plus ou moins désolidarisées de leur couverture. L'actuelle répartition en plan des unités correspond à la disposition paléogéographique initiale.

Sur la transversale de Aguilas-Lorca-La Paca, les nappes bétiques affleurent principalement en une succession de chaînons (sierras) longitudinaux et de montinsules, séparés les uns des autres par des plaines, cuvettes et dépressions, où s'étend le Néogène, recouvert de Quaternaire. J'ai donné récemment une esquisse structurale ([1]) de ce domaine, en tenant compte des travaux de mes devanciers ([2]), principalement M. Blumenthal, P. Fallot et R.-J. Patijn.

On sait que dans le schéma classique dû à M. Blumenthal et P. Fallot, les Cordillères bétiques sont divisées en deux zones longitudinales principales ; au Nord, les zones externes où l'ensemble du Subbétique chevauche le Prébétique plus septentrional ; au Sud, les zones internes, ou Bétique *s. s.*

1. Les subdivisions des domaines bétiques. — A leur tour, les zones internes sont subdivisées en trois grands domaines. Ceux-ci correspondent chacun à un groupement d'unités structurales, basées principalement sur les faciès lithologiques et sur leurs rapports géométriques, et de sous-unités, basées surtout sur des critères géométriques locaux.

A. *Les Névado - Filabrides* (ou Bétique de la Sierra Nevada). — Ce complexe structural, considéré comme élément profond du système, est affecté de manière relativement intense par le métamorphisme « alpin » ; il est caractérisé, d'une part par la présence d'amphibolites et prasinites, et de marbres micacés (appartenant à la Mischungszone, permienne et mésozoïque), d'autre part par une puissante série de micaschistes noirs (la série de la Sierra Nevada, paléozoïque).

B. *Le domaine alpujarride.* — Les termes les plus typiques de ce domaine sont les schistes phyllito-chloriteux — les « phyllites » — bleus et violacés, et les quartzites blancs et gris bleu, « permiens supérieurs » et « werféniens », suivis de Trias moyen-supérieur calcéréo-dolomitique.

C. *Le Bétique de Malaga.* — Ce complexe bétique supérieur est principalement caractérisé par son Paléozoïque supérieur rappelant un flysch, peu ou pas métamorphique, et également par son Permo-Trias argilo-gréso-conglomératique, accompagné çà et là d'un Mésozoïque (à Jurassique) peu épais, dolomitique et calcaire.

Ces complexes structuraux affleurent sur la transversale de Lorca. Mes observations n'ont fait que confirmer la validité de cette subdivision classique, concrétisée dans la carte structurale donnée en 1948 par P. Fallot, même si j'ai été amené à définir quelques nouvelles unités structurales dont certaines présentent des caractères intermédiaires entre l'un ou l'autre des grands domaines.

A propos des minuscules klippes de type malagais qu'on rencontre plus au Sud, je dois nuancer ici l'interprétation de 1963; j'attribuais le complexe à Jurassique et Oligocène de la zone du Ramonete à la nappe de la Peña Rubia. Cette interprétation était surtout justifiée par l'association à ces niveaux d'un Trias très comparable à celui de la Peña Rubia. Mais, sur 30 à 40 km, on peut s'attendre à d'importants changements de faciès. On pourrait tout aussi bien raccorder ces klippes au Bétique de Malaga (*s. s.*). Les dislocations affectant la zone du Ramonete engagent à la prudence lors des essais de corrélations.

Il est certain que les phases responsables des charriages ont opéré en plusieurs temps. L'obliquité de certaines directions par rapport à d'autres en témoigne, de même que les involutions. Lors des phases relativement tardives, les unités ont pu être découpées suivant d'autres surfaces que lors des premières. Il résulte de ceci qu'il est souvent difficile de définir exactement la valeur des contacts tectoniques observables, d'autant plus que d'autres complications se surimposent, ainsi que nous allons le voir. Je rappelle ici que le charriage du Bétique de Malaga oriental sur le domaine alpujarride est pour l'essentiel dû à une phase relativement tardive (Oligocène supérieur), suivie de rejeux.

Telle unité peut se dédoubler latéralement. Ces dédoublements seraient en relation, soit directement avec les mouvements primitifs (digitations), soit avec des rejeux.

2. Définition d'aires caractérisées par la prédominance d'un certain faciès. — Sur certaines transversales ou partie de transversale, les superpositions anormales déterminant les unités sont bien visibles; elles y sont bien marquées par le chevauchement de termes indiscutablement anciens (par exemple paléozoïques) sur des niveaux relativement récents (par exemple triasiques). Sur des transversales voisines des précédentes, par contre, les chevauchements restent presque imperceptibles, les terrains chevauchants ressemblant trop aux terrains chevauchés.

C'est en particulier ce qui peut être observé dans le Bétique de Malaga (*s. l.*) des pentes septentrionales de la Sierra de las Estancias-Peña Rubia. Dans la région de Lorca et de la Peña Rubia, les chevauchements des unités supérieures (généralement à Paléozoïque basal) se font sur du Trias ou Permo-Trias. Plus à l'Ouest par contre, près de Velez-Rubio, les Paléozoïques se chevauchent directement sans intercalation de Permo-Trias (sauf dans les unités septentrionales). On peut donc définir une aire malagaise (*s. l.*) à Paléozoïque seul ou dominant, qui appartiendrait à plusieurs unités. Par contre, plus vers l'Est ou l'Est - Nord-Est, le Paléozoïque basal participe de moins en moins à

l'édification des écailles et unités superposées. On pourrait donc définir une aire malagaise (*s. l.*) pauvre en Paléozoïque (Sierras Tercia et España).

Suivant la répartition de certains faciès dans ces aires, on peut reconnaître des sous-aires caractérisées par la présence ou la prédominance d'un certain faciès. Pour reprendre l'exemple du Bétique de Malaga de la région de Velez-Rubio, on y distingue une zone à Paléozoïque schisteux, une autre à Paléozoïque surtout gréseux, une troisième riche en lits calcaires, une dernière caractérisée par ses schistes argileux bleu sombre (Gothlandien ?) et ses conglomérats grossiers.

Cette notion d'aire ne préjugeant pas de l'appartenance à telle ou telle unité des terrains qui la recouvrent, répond à la paléogéographie. Complétant la subdivision en nappes, elle permet de préciser l'architecture géologique.

3. Modalités des charriages. — On vient de voir que d'Est en Ouest certaines unités malagaises (*s. l.*) correspondantes étaient formées de terrains différents. Si, près de Velez-Rubio, le Paléozoïque est très abondant, plus à l'Est il devient de plus en plus rare. Corrélativement, chaque unité comporte vers l'Est des termes mésozoïques de plus en plus puissants, alors qu'à l'Ouest ils sont rares et réduits. En particulier, le puissant Trias calcaréo-dolomitique et le Permo-Trias de la Peña Rubia manquent au Sud de Velez-Rubio, alors que la nappe de la Peña Rubia ne comporte quasi plus de Paléozoïque dès la transversale de la Peña Rubia et plus à l'Est. Ainsi, il apparaît que, sur un même alignement longitudinal, presque systématiquement chacune des unités a une épaisseur constante quels que soient les niveaux qui la constituent. En tout cas, la non-participation du Paléozoïque aux nappes malagaises à partir d'une certaine transversale met en évidence un phénomène de décollement à peu près à la limite entre Paléozoïque et Permo-Trias.

Les unités des autres domaines ont également été généralement sectionnées à un certain niveau, à peu près entre le Paléozoïque et le Permo-Werfénien, où l'on ne peut toutefois pas parler de véritable incompétence; il est possible que l'existence de directions hercyniennes dans le Paléozoïque et leur absence dans le Permien ait favorisé ces décollements.

Les décollements agissant à la limite inférieure des séries calcaires sont bien connus. Ils ne sont toutefois pas généraux. A la Jara par exemple, il semble qu'il y ait continuité entre le Werfénien schisteux et le Trias moyen calcaréo-dolomitique. Comme aucun gneiss ne participe à la constitution des unités visibles en surface, il est clair qu'il y a un niveau de décollement supplémentaire à la hauteur du socle.

L'existence de reliefs préexistants, ou éventuellement synchrones du charriage, est attestée à certains endroits : la base de certaines nappes semble nettement s'être entassée dans les dépressions, alors qu'on observe

un laminage sur les bosses du substratum. D'autre part, quelques coupes suggèrent que certaines unités ou éléments charriés ont parfois buté contre des éléments saillants d'un complexe inférieur.

L'épaisseur des unités peut varier considérablement dans le sens transversal. En général, les unités alpujarrides et malagaises s'amincissent du Nord au Sud. Cela ne veut pas dire que l'amincissement soit dû essentiellement à un rabotage basal; le plus souvent, il doit s'agir d'un étirement plastique des roches en présence puisque l'ordre de superposition des séries reste conservé. Ceci permet de penser que l'espace paléogéographique de chaque unité était moins large que celui sur lequel celle-ci s'étend actuellement, même s'il y a indiscutablement eu un resserrement total du système bétique.

4. Conclusions. — J'ai exposé précédemment ([1]) les principales raisons qui m'ont fait souscrire au schéma paléogéographique et structural présenté par M. Durand Delga ([3]). Je ne reviens pas sur cette question maintenant, si ce n'est pour dire que les observations faites sur la partie est du Subbétique méridional et sur le Bétique de Malaga ne font que le confirmer : ces deux domaines étaient paléogéographiquement voisins. Les remarques présentées plus haut s'accordent parfaitement avec un tel schéma.

J'espère avoir montré ci-dessus que la définition d'unité structurale, qu'on peut çà et là assez bien préciser localement (d'après l'assemblage des divers faciès), est très souvent délicate. Il faut considérer l'ensemble de l'orogenèse et l'évolution de chaque unité au cours du temps et dans l'espace occupé. On rejoint ainsi certaines remarques de L. Glangeaud ([4]) qui a souligné à plusieurs reprises le rôle joué par le temps et l'espace en géologie, ainsi que la difficulté à maîtriser ces notions, à caractériser leurs effets.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) F. Fernex, *Geolog. en Mijnb.* (*Symposium d'Amsterdam*, 1963) (sous presse).

([2]) Pour les références bibliographiques, on voudra bien consulter la liste assez complète de la thèse de O. J. Simon (Amsterdam, 1963).

([3]) M. Durand Delga, *Geol. Rundschau* (*Symposium de Berne*, 1963) (sous presse).

([4]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, fasc. 8, 1958, p. 961-978.

(*Laboratoires de Géologie générale de la Sorbonne et de Géologie du Collège de France.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'altération des roches acides de la « Sierra de Imataca » (Rio Caroni, Guyane vénézuélienne).* Note (*) de MM. **Jean Nicolas** et **Joël Verdier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les roches acides, dans le secteur du Cañon de Guri, sont altérées en kaolinite. Le degré de cristallinité de ce minéral varie suivant l'épaisseur des profils d'altération. Aucun hydroxyde d'alumine n'a été mis en évidence. Ce phénomène est lié au caractère acide de la roche mère.

La Sierra de Imataca borde au Nord la partie vénézuélienne du plateau guyanais. Elle s'étend suivant une direction Ouest-Est, sur une longueur de 400 km à la latitude Nord de 8°. Elle est limitée au Nord par l'Orénoque; le Rio Caroni, important affluent de l'Orénoque, la traverse perpendiculairement en formant des rapides. Les sommets culminent à l'altitude de 800 m; le niveau du fleuve est à 200 m.

L'ensemble est formé principalement de gneiss et de quartzites ferrugineux traversés par des granites, gabbros et dolérites. Ces roches définissent la série d'Imataca s'insérant dans le complexe guyanais attribué au Précambrien. La Direction Ouest-Est de la chaîne représente celle de la série. Les crêtes sont formées par les quartzites ferrugineux qu'on peut suivre sur plusieurs dizaines de kilomètres. C'est dans cette chaîne que sont localisés les importants gisements de fer de la Guyane (Cerro Bolivar, El Pao).

Le long du Rio Caroni, les couches sont très redressées, et, sur 15 km, les bancs de quartzites ferrugineux sont insérés dans une série métamorphique continue. Celle-ci est formée de gneiss passant à une formation charnockitique constituée principalement de granulites (faciès Eskola), de granodiorites dans les zones les plus métamorphiques, et de roches basiques variées, à hypersthène. Les bancs de quartzites ferrugineux ont au maximum une épaisseur de 100 m.

En vue d'un aménagement hydroélectrique du Rio Caroni, dans le tronçon du Cañon de Guri, une étude géologique à grande échelle (1), accompagnée d'une centaine de sondages, a été réalisée. Les sondages ont permis d'étudier l'altération des divers types de roches rencontrées dans le secteur. Les altérations sont différentes suivant qu'elles s'attaquent aux roches acides, aux roches basiques ou aux quartzites ferrugineux. La présente Note portera essentiellement sur l'*altération des roches acides*.

Dans cette région de Guyane, le climat est du type intertropical humide, caractérisé par l'existence de deux saisons d'égale durée, l'une humide avec une pluviométrie de l'ordre de 1,50 m et une température de 26°C, l'autre plus sèche avec une pluviométrie de l'ordre de 0,50 m et une température de 28°C. La végétation est du type savane avec une forêt tropicale dans les zones humides.

Altération des roches acides. — Sur le socle granito-gneissique, l'altération se présente différemment suivant qu'on se trouve au contact du quartzite ferrugineux (le long des crêtes) ou sur les étendues plates. En effet, en bordure des bancs de quartzites ferrugineux, des sillons d'altération ont été reconnus par sondages jusqu'à une profondeur dépassant 100 m. Sur les étendues plates, et même le long du fleuve Caroni dont le débit dépasse parfois 17 000 m^3/s, l'altération a été reconnue sur une épaisseur moyenne de 5 m. Par endroits, elle atteint une profondeur de 25 m. Sur son parcours, le fleuve crée pourtant une nappe phréatique importante et draîne un vaste bassin versant. Les fluctuations saisonnières de la nappe se manifestent sur une épaisseur moyenne de 15 m.

Les études réalisées au laboratoire (rayons X, analyses chimiques, etc.) montrent que l'altération se manifeste différemment suivant les zones de prélèvement :

— En bordure des quartzites ferrugineux, on rencontre de la kaolinite. Ce minéral est représenté à la base des profils, dans les zones les plus profondes, par une variété mal cristallisée, mal ordonnée (kaolinite pM), En revanche dans les parties les plus élevées des profils, les plus anciennes. on observe l'existence d'une kaolinite bien cristallisée, bien ordonnée (kaolinite T).

— Dans les zones plates et le long du fleuve, la kaolinite n'apparaît que dans les zones voisines de la surface. Même dans les zones les plus altérées, on constate qu'à partir d'une profondeur de 2 ou 3 m elle n'existe plus qu'à l'état de traces. De plus, on remarque qu'il s'agit ici d'une kaolinite pM, mal cristallisée. Sur toute l'épaisseur de roches altérées rencontrées avant d'atteindre le socle sain, on s'aperçoit que la roche qui blanchit et qui devient de plus en plus friable au fur et à mesure qu'on se rapproche de la surface, est constituée par les minéraux chimiquement altérés de la granulite. En effet, dans cette zone, on constate, entre autres, de bas en haut, un départ des bases alcalines et alcalino-terreuses (le potassium partant le dernier), ainsi que de la silice (silice des silicates à laquelle s'ajoute une partie de la silice des quartz).

On peut expliquer les différents aspects de l'altération de la façon suivante :

a. Le long du fleuve, sous les zones plates, nous sommes *dans le domaine de l'hydrolyse des silicates*. Là, les minéraux subissent une attaque chimique intense qui se poursuit actuellement; ils blanchissent, puis deviennent de plus en plus friables, et ce n'est qu'après une désagrégation poussée que peut se former la kaolinite. (Ces observations rejoignent celles de Le Neuf [2] en Côte-d'Ivoire.] Près de la surface, la kaolinite n'a pas le temps de « vieillir »; elle demeure au stade de kaolinite mal cristallisée. De temps à autre, elle subit l'action de l'érosion et disparaît.

b. En revanche, en bordure des quartzites ferrugineux, le phénomène est différent. Les bancs sont fracturés, diaclasés, fissurés. L'eau s'y engouffre et ils jouent le rôle de drain. A leur contact, les gneiss sont profondément altérés et les produits d'altération, protégés de l'érosion, demeurent coincés contre les bancs. Là, la kaolinite a le temps de « vieillir » et se transforme, dans les parties élevées des profils, en une kaolinite T, très bien cristallisée.

c. Les examens divers que nous avons réalisés nous ont prouvé que, dans les deux cas, les minéraux d'altération rencontrés étaient essentiellement de la kaolinite associée à des traces de calcite. Pourtant, les conditions climatiques requises semblent réunies pour engendrer des altérations latéritiques ou ferrallitiques avec hydroxyde d'alumine libre et un rapport $SiO_2/Al_2O_3 < 2$, tels qu'on les rencontre par exemple en Côte d'Ivoire [Aubert ([3]), Le Neuf ([2])]. De plus, le drainage est extrêmement important, tant au contact des quartzites ferrugineux qu'au voisinage du fleuve. Or, jamais nous n'avons pu mettre en évidence dans ces roches acides altérées l'existence d'hydroxyde d'alumine libre soit qu'il n'ait jamais pu se former, soit qu'il ait eu une existence éphémère. *Ce phénomène est lié à la composition acide de la roche mère* qui influe sur la nature du produit d'altération, malgré les conditions climatiques favorables à la ferrallitisation. En effet, les quantités de silice, libérées au cours de l'altération, sont très importantes et il est fort vraisemblable que cette silice se recombine immédiatement avec l'alumine disponible pour former de la kaolinite.

Ainsi se trouve une fois de plus confirmée « l'allergie » que peuvent présenter les roches acides au phénomène de ferrallitisation [*cf.* Le Neuf ([2]), Harrison ([4]), Humbert ([5])].

De plus, l'existence de kaolinite, à des états de cristallinité différents, à l'intérieur des profils d'altération, peut aider à comprendre les raisons de la présence de kaolinites également différentes au sein de certains grands bassins sédimentaires ([6]).

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) J. VERDIER, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences, Paris, 1962.

([2]) N. LE NEUF, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1959.

([3]) G. AUBERT, *Classification des sols* (*Bull. O.R.S.T.O.M.*, 8, 1954).

([4]) J. B. HARRISON, *The Katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions* (*Imp. Bur. Sc. Soil*, 1943).

([5]) R. P. HUMBERT, *Soil Science*, 65, 1948, p. 281-290.

([6]) A. FLEURENCE et J. NICOLAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 963.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Le Lias des unités paléozoïques au Nord de Tétouan (Rif interne, Maroc).* Note (*) de MM. **Michel Durand Delga, Jacques Kornprobst, Michel Leikine** et **Jean-François Raoult**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des calcaires de puissance réduite, appartenant à divers niveaux du Lias, reposent, en transgression mais faible discordance, sur le Paléozoïque des unités ghomarides. On y caractérise un Lias inférieur-moyen, qui rappelle beaucoup celui de la bordure orientale de la Chaîne calcaire du Haouz, et un Lias supérieur, de faciès détritique assez particulier.

Le Paléozoïque affleure largement au Nord-Est de la Chaîne calcaire (Haouz et Dorsale), essentiellement constituée de Lias, et, aux yeux de P. Fallot ([1]), il en constituait le soubassement normal : si la chose paraissait claire dans le Haouz, au Nord de Tétouan, par contre, au Sud de cette ville, P. Fallot notait que le Paléozoïque chevauchait vers l'Ouest la Dorsale calcaire.

Cette interprétation a été remise en question à la suite des travaux d'Y. Milliard ([2]) qui a défini dans le Paléozoïque nord-rifain plusieurs nappes, d'origine orientale (« Ghomarides » de M. Durand Delga). Quant aux unités de la Chaîne calcaire du Haouz, selon M. Mattauer ([3]), elles reposeraient elles-mêmes anormalement sur ce Paléozoïque et seraient de provenance encore plus orientale. On arrivait ainsi à une nouvelle interprétation d'ensemble ([4]), à laquelle l'un de nous (M. D. D.) a souscrit, et selon laquelle, du point de vue paléogéographique, tout ou partie du matériel de la « Chaîne calcaire » se serait sédimenté à l'Est et au Nord-Est du futur domaine ghomaride, ces deux domaines étant distincts, mais voisins. Cette synthèse a récemment été mise en doute [([1]), ([5])] : la Chaîne calcaire serait parautochtone, les unités ghomarides s'enfonçant vers elle, de l'Est vers l'Ouest, par sous-charriage.

Dans ces conditions, il n'était pas indifférent d'analyser les affleurements de Lias calcaire signalés par Y. Milliard ([2]) à la surface des unités paléozoïques, au Nord de Tétouan : pour cet auteur, il s'agit là « sans doute de lambeaux à rattacher aux chaînes calcaires », c'est-à-dire de paquets allochtones, abandonnés par celles-ci au cours de leur passage par-dessus le Paléozoïque. Nous aboutirons, on le verra, à des conclusions tout à fait différentes.

Rappelons que P. Fallot ([1]) avait déjà noté deux affleurements « jurassiques » qui auraient été liés au Paléozoïque. L'un (Hafa el Uest), au Sud-Ouest de Ceuta, est en réalité formé par le Trias d'unités structurales encore plus internes, les « Sebtides » (M. Durand Delga et J. Kornprobst, 1963). Le second, qui est bien d'âge liasique, se situe à Kelalien (= Collalien), au Nord-Est de Tétouan.

Nous avons, de notre côté, noté une vingtaine de lambeaux, tous fort réduits puisqu'ils ne dépassent qu'exceptionnellement la centaine de mètres. Deux d'entre eux se situent à peu de distance du chaînon du Haouz : l'un à Aïn Ruhabia ($x = 507,4$; $y = 715,5$),

l'autre au Nord-Est d'Agnan ($x = 508,7$; $y = 710,6$); nous ne parlerons pas des paquets calcaro-dolomitiques qui, au voisinage immédiat de la Chaîne calcaire, sont liés à du Permien, exceptionnellement à du Primaire plus ancien. Une dizaine d'autres, très réduits, sont localisés entre Aïliene (= Aïn Lien) et Zeitoun, à la bordure occidentale de l'Oligocène remplissant le synclinal de Fnideq. Trois paquets se placent à l'Ouest du J. Zem-Zem, dont deux sont exploités dans les carrières au Sud-Est de l'oued Meriat ($x = 510,2$; $y = 707$) et au Sud-Est du douar Afersiouane (ou Fersiua; $x = 512,6$; $y = 706,2$). Deux importants lambeaux sont situés au Sud-Est de Belouasene (ou Buluazen; $x = 510,5$ et $y = 698$; $x = 511,4$ et $y = 687,7$). Enfin deux affleurements avoisinent Collalien : le plus grand, au Sud, est exploité en carrière ($x = 516,25$; $y = 690,6$).

Dans la plupart des cas, ces lambeaux liasiques sont liés à du Permien gréseux, rouge violacé et pincés au sein du Dévono-Carbonifère schisto-gréseux des diverses unités ghomarides. Font exception quelques lambeaux (Agnan, Zeitoun, etc.) où le Lias est directement transgressif sur le Dévono-Carbonifère.

Du fait de la grande uniformité lithologique des divers affleurements liasiques, nous évoquerons globalement leur série stratigraphique.

1. *Des dolomies grises* se situent à la base de certains de ces paquets. Elles n'ont que quelques mètres d'épaisseur. Parfois stratifiées, parfois compactes, toujours chargées d'argile, elles peuvent être, ou non, bréchiques : généralement, on peut estimer qu'il s'agit de Lias inférieur dolomitisé, sans exclure cependant totalement la possibilité d'un âge triasique. Au Nord-Ouest du douar Techar ($x = 513,2$; $y = 709,2$) et au Sud-Ouest de Aïliene ($x = 510$; $y = 710,15$), les dolomies montrent à leur base un grès fin, calcareux, qui repose en transgression sur le Dévono-Dinantien. Dans le lambeau méridional de Collalien sous les calcaires, des horizons de marnes jaunâtres s'intercalent entre les lits dolomitiques (Rhétien ?)

2. *Des calcaires massifs*, de couleur blanc grisâtre, épais de quelques dizaines de mètres au maximum, les surmontent, encore qu'ils reposent parfois directement sur le Paléozoïque. Dans certains cas, comme à Agnan, un gravier quartzeux à ciment calcaire en marque la base. Au Nord-Ouest de Collalien ($x = 515,6$; $y = 691,4$), c'est un calcaire gréseux, légèrement glauconieux, microconglomératique, à débris de Bélemnites, Brachiopodes et Encrines : un faciès analogue a été rencontré dans la carrière au Sud-Est de l'oued Meriat, mais ici apparemment intercalé au sein des calcaires blancs.

Les calcaires massifs passent latéralement à des niveaux bréchiques, roses ou verdâtres, à grain plus fin, parfois à filets stylolithiques. L'argile dont ces roches sont chargées est presque toujours concentrée en grumeaux ou en gravelles; exceptionnellement des oolites ou pseudoolites se développent. Le ciment carbonaté peut recristalliser entre les sphérules argileuses. Ailleurs des amas mamelonnés de calcite bien cristallisée envahissent le calcaire argileux.

Les microorganismes contenus dans ces roches sont les suivants, tel ou tel d'entre eux pouvant cependant manquer : des Algues, *Thaumato-*

porella (« *Polygonella* ») souvent très abondantes, *Cayeuxia* assez rares; petits Ostracodes à test fin, parfois seuls représentés; Ptéropodes (?) du genre *Æolissacus*. Les foraminifères peuvent être nombreux : *Trochamminidæ*, *Textulariidæ*, *Valvulinidæ*, *Verneuilinidæ*, plus rarement *Miliolidæ*. A noter également *Glomospira* et *Cornuspira* rares, *Frondicularia* exceptionnelles, et d'assez rares Lituolidés, *Lituosepta*, *Pseudocyclammina*, *Ammobaculites* (détermination aimablement confirmées par le Docteur W. Mayne). Certains niveaux montrent des concrétions rappelant les Cyanophycées.

Seuls certains lambeaux ont montré des *Lituosepta :* c'est le cas à Aïn Ruhabia, à la carrière au Sud-Est de l'oued Meriat, au Nord-Ouest de Collalien. Dans ce dernier gisement, les *Lituosepta* coexistent avec des Dasycladacées, essentiellement *Palædasycladus mediterraneus* Pia, qu'on trouve aussi dans les deux lambeaux au Sud-Est de Belouasene. Cette Algue est connue depuis le Lias inférieur (sommet ?), dans le Lias moyen et atteint peut-être la base du Lias supérieur. C'est donc à ces niveaux que nous rapporterons les calcaires compacts. Il convient de souligner leur grande ressemblance (microfaciès et microfaunes) avec les calcaires du Lias inférieur-moyen, beaucoup plus épais il est vrai, des unités les plus orientales de la chaîne du Haouz [6].

3. *Des calcaires finement détritiques* terminent là série liasique.

En général, il s'agit d'horizons verdâtres ou violacés, à minuscules gravelles argileuses, saupoudrés de fins éclats de quartz (50 à 70 μ en général), avec un peu de muscovite, de biotite chloritisée, de tourmaline. La part organique est réduite à de menus débris d'Échinodermes avec parfois de petits « filaments » (Lamellibranches) et de fins Ostracodes. Faciès et microfaciès rappellent beaucoup ceux du Domérien-Toarcien inférieur de Malaga, qui est daté par des Ammonites (J. Azéma, 1961).

Ces calcaires détritiques sont représentés au Sud-Ouest d'Aïliene — où ils reposent sur le Permien par l'intermédiaire de dolomie gréseuse —, dans la carrière au Sud-Est de l'Oued Meriat — où la base des calcaires gréseux comporte des silex noirs, rognonneux —, au Sud-Est de Belouasene ($x = 510,5$; $y = 698$) enfin.

Dans la grande carrière au Sud de Collalien, un mince niveau rouge violacé *s'intercale* au sein de calcaires blancs. En lame mince on voit qu'il s'agit d'un microconglomérat à éléments calcaires variés. C'est probablement de ce même « niveau rouge » que furent extraites les Ammonites toarciennes recueillies par les géologues espagnols (A. Marin, E. Dupuy de Lome, F. Iruegas, G. Milans del Bosch, A. del Valle, 1921) puis par P. Fallot [1] et M. Blumenthal : *Harpoceras bicarinatum*, *H. klimakomphalum*, *H. levisoni*, *Polyplectus discoides*, etc.

Conclusions. — Dans la presque totalité des cas, il est clair que le Lias repose normalement, en transgression, sur le socle paléozoïque, généralement sur le Permien, plus rarement sur le Dévono-Dinantien. Chaque

unité ghomaride en comporte des lambeaux; le plus grand nombre s'en observe dans l'unité orientale, la plus basse structuralement.

Il convient de souligner que l'actuelle dispersion des minuscules affleurements liasiques résulte du travail de l'érosion post-liasique et anté-oligocène : la mer a recouvert sans nul doute une large partie des domaines ghomarides pendant le Lias inférieur et jusqu'au Lias supérieur, dont les faciès détritiques, inconnus dans la Chaîne calcaire, paraissent traduire le voisinage d'une zone paléozoïque émergée.

Rien ne s'oppose à considérer que la mer se retire alors du domaine ghomaride au Nord de Tétouan : souvenons-nous que, même dans le Haouz, Lias supérieur, Dogger, Malm et Crétacé sont réduits, lacuneux, voire absents. Nous n'observerons plus d'incursions marines dans les zones ghomarides qu'à l'Yprésien et surtout à la fin de l'Oligocène, ainsi qu'il sera montré prochainement.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) P. FALLOT, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 40, 1937.

(2) M. DURAND DELGA, L. HOTTINGER, J. MARÇAIS, M. MATTAUER, Y. MILLIARD et G. SUTER, *Livre mém. prof. P. Fallot*, Mém. h.-sér. Soc. géol. Fr., Paris, I, 1962, p. 399-402.

(3) M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 374.

(4) M. DURAND DELGA, *Geol. Rundschau*, session de Berne de la Geol. Vereinigung, 7 mars 1963.

(5) J.-F. RAOULT *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 337.

(6) M. LEMOINE et J.-F. RAOULT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 214.

(*Laboratoires de Géologie générale et de Pétrographie de la Sorbonne.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Les diorites quartziques des extrémités occidentale du Tanneron et orientale du massif des Maures.* Note (*) de Mlle **Simonne Gueirard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis les quartiers du Prignonet-Garron (Tanneron) jusqu'à la région de Saint-Tropez en passant par le granite de Plan de la Tour, les diorites quartziques, en petits massifs ou en filons, s'alignent en direction Nord-Sud, sur 36 km environ.

Le massif de diorite quartzique du Prignonet (Tanneron occidental) était jusqu'à présent le seul affleurement de ce type connu dans le socle cristallin de la Provence.

Il occupe une surface de 7 km² environ. Intrusif dans les gneiss de l'extrémité occidentale du Tanneron, il est traversé par le granite à cordiérite du Rouet, avec lequel les contacts sont généralement faillés.

P. Bordet ([1]) a signalé la réapparition de cette diorite quartzique en un pointement de quelques mètres carrés, dans les gneiss au Sud du granite de Plan de la Tour (l'Avelan); un autre affleurement, sensiblement de mêmes dimensions, vient d'être retrouvé en enclave dans le granite lui-même (Reverdit).

Il s'agit d'une roche de *faciès très hétérogène*, à structure tantôt planaire orthogneissique, tantôt équante; de grain moyen à très fin; sombre ou leucocrate, sans qu'on puisse — pour l'instant — donner une explication satisfaisante de ces variations locales.

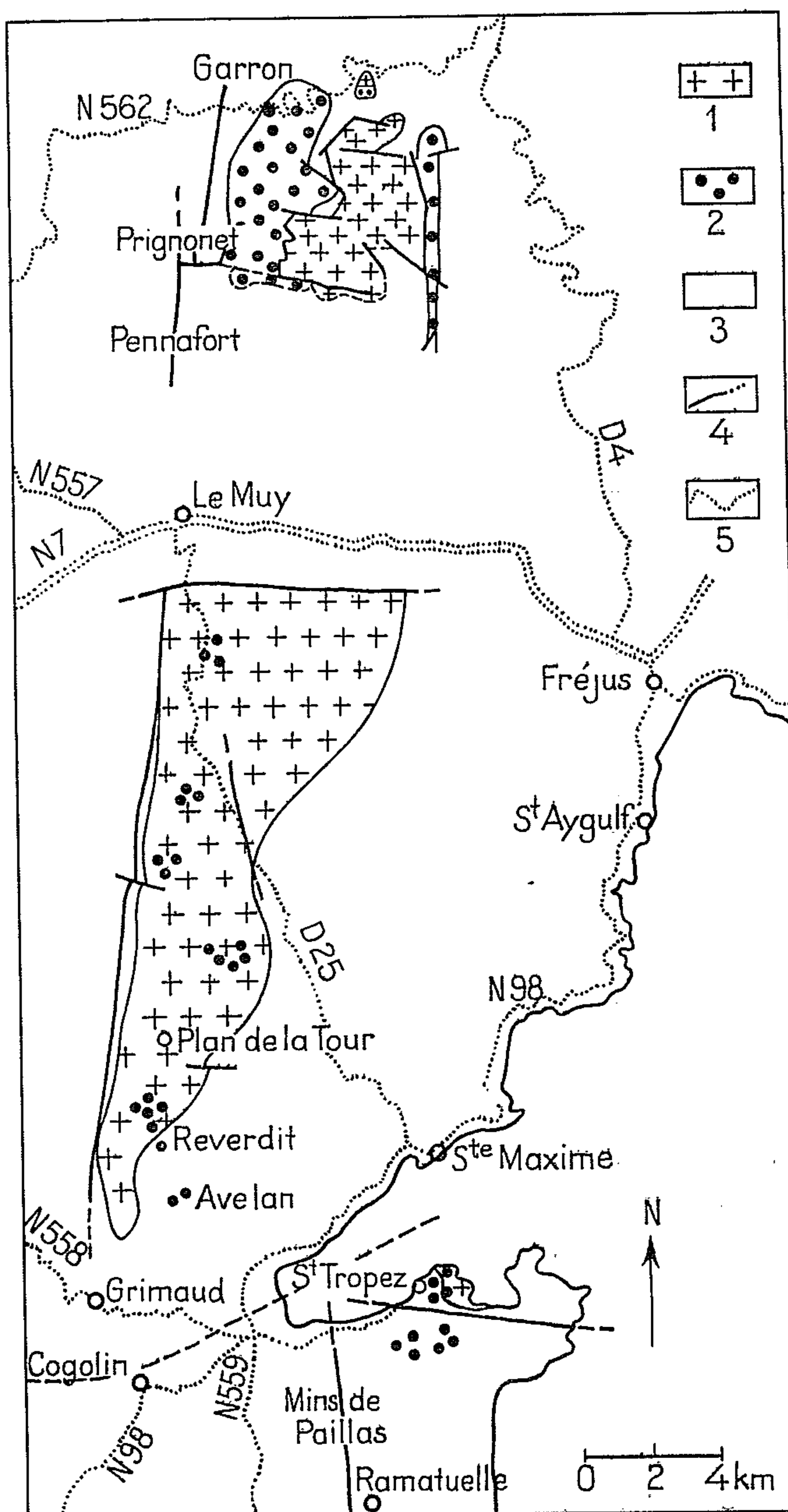
Sa composition minéralogique moyenne est la suivante : *plagioclases* (andésine An_{50}), *biotite* vert brunâte, *hornblende*, *quartz*, *apatite*, *zircon*. Les termes extrêmes sont représentés par des roches à composition, soit plus basique (Gabbro quartzique), avec plagioclases zonés (cœur corrodé : bytownite An_{82}, périphérie oligoclase An_{25-30}), ou plus acide (Granodiorite) avec oligoclase An_{25} et feldspath potassique ([2]).

Des études en cours sur le granite de Plan de la Tour et la presqu'île de Saint-Tropez ont montré l'existence de nombreux autres gisements de diorites quartziques. Ceux-ci, de petites dimensions (filons ou stocks), disloqués par la granitisation ou boudinés au cours des dernières phases de métamorphisme, se présentent actuellement en enclaves plus ou moins volumineuses (quelques centimètres cubes à plusieurs mètres cubes) tant au sein des granites (Plan de la Tour-Moulin Blanc) que dans les gneiss de Saint-Tropez ([3]).

Macroscopiquement, ces roches mésocrates à mélanocrates ont un grain fin à très fin. La composition minéralogique est assez uniforme : le *plagioclase* présente une zonation simple (cœur : oligoclase An_{25}, périphérie : albite An_5) dans les enclaves du granite de Plan de la Tour; simple ou complexe (formée de plusieurs zones dont les compositions varient du labrador An_{60} à oligoclase An_{12}) dans les affleurements de la presqu'île de Saint-Tropez. Les ferro-magnésiens sont, soit de la *biotite* vert brunâtre, soit de la *hornblende*, soit encore biotite et hornblende associées. Le *quartz* est souvent largement développé, il est alors pœcilitique et corrosif. Parmi les minéraux accessoires, sont présents de façon constante : le *zircon*, l'*apatite* toujours très abondante en fines et longues aiguilles accompagnées de quelques cristaux trapus et pœcilitiques; l'*orthite* caractérise les diorites quartziques de

la presqu'île de Saint-Tropez (les cristaux peuvent atteindre 0,5 mm), dans lesquelles on trouve également quelques plages d'*andalousite* écartant les clivages des biotites.

Les structures diffèrent suivant qu'on considère les enclaves du granite de Plan de la Tour ou les diorites quartziques de Saint-Tropez : dans les premières, l'enchevêtrement des baguettes de plagioclase, biotites et amphiboles rappelle toujours la structure doléritique; dans les secondes, cette structure encore visible localement dans certaines lames minces s'estompe, en général, du fait de l'orientation de la biotite et de la hornblende suivant la direction de schistosité régionale.



Carte géologique schématique,
indiquant la répartition des diorites quartziques du Tanneron occidental
et de l'extrémité orientale des Maures.

1, granite; 2, diorite quartzique; 3, terrains métamorphiques et sédimentaires; 4, faille; 5, route.

Si l'on tient compte du fait que l'accident Nord-Sud des moulins de Paillas est le prolongement de celui de Grimaud-Pennafort déjeté de 6 km environ vers l'Est par une faille Nord-Nord-Est — Sud-Sud-Ouest passant par le golfe de Saint-Tropez, tous les affleurements de diorite quartzique précités se situent à l'intérieur d'une bande, large de 3 km environ, qui s'étend sur plus de 30 km en direction Nord-Sud, c'est-à-dire *parallèlement aux grands accidents hercyniens du socle cristallin.*

Or, par leurs relations avec les gneiss (en particulier ceux de Saint-Tropez) et avec les granites (Rouet, Plan de la Tour, Moulin Blanc), on peut déduire que les *diorites quartziques sont antérieures* à la dernière phase de métamorphisme et à la mise en place des granites.

Par suite, il est tentant de penser que *ces roches intrusives*, pétrographiquement très proches les unes des autres, sont sensiblement de même âge, et *jalonnent une zone de dislocation majeure, qui très tôt s'est individualisée au cours de l'orogenèse hercynienne.*

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) P. Bordet, *Étude Géol. et Pétrogr. de l'Esterel* (*Mém. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1951).

(2) M. Boucarut, *Étude Géol. du Tanneron occidental* (*Var*), (*Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1963).

(3) S. Gueirard, *Travaux Lab. Géologie de Marseille*, 6, 1959.

(Laboratoire de Géologie générale de la Faculté des Sciences de Marseille.)

TECTONIQUE. — *Sur la signification des phénomènes tectoniques de troncature basale en basse Provence orientale.* Note (*) de M. **Guy Mennessier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente ([1]) F. Ellenberger analysait la notion de rabotage basal due à P. Fallot [([2]), ([3])]. Afin d'éviter toute ambiguïté quant à la signification génétique du phénomène, il proposait le remplacement de ce terme par celui de troncature basale. Se référant à des études tectoniques récentes, portant notamment sur le bassin houiller du Nord de la France ou sur la nappe des Corbières, F. Ellenberger écrivait en conclusion : « Nous sommes tenté d'affirmer que toute écaille, toute nappe à troncature basale procède au moins au stade initial, de failles cisaillantes subhorizontales et que celles-ci sont issues de la compression tangentielle d'un bâti déjà structuré ».

P. Fallot ayant remarqué que des phénomènes de rabotage basal avaient dû jouer leur rôle en basse Provence, il ne m'a pas paru inutile d'en classer les nombreux exemples, décrits notamment dans ma thèse ([4]), et d'en étudier la genèse.

En basse Provence orientale, les troncatures basales de la couverture jurassique paraissent liées à deux types de structure diamétralement opposés, quant à leur signification mécanique, à savoir d'une part des chevauchements ou des failles inverses traduisant une contraction et d'autre part des failles normales ou des étirements différentiels marquant une extension.

1. *Troncatures basales liées à une contraction.* — Les exemples en sont nombreux, pouvant intéresser la série chevauchante elle-même, plissée ou faillée, ou bien une écaille entraînée à sa base. Je me bornerai à citer quelques cas bien typiques. Le chevauchement de Salernes montre au-dessus du village, sur les hauteurs de la Croix-Solliès, la troncature basale très nette de replis accusés. Celui de Montmeyan, entre ce village et Fox-Amphoux, présente un élément subordonné constitué par une tête anticlinale de Portlandien cisaillée et déplacée par le recouvrement.

Dans certains cas, la troncature basale affecte la charnière supérieure de la flexure rompue, qui est à l'origine des chevauchements ([4]) et se trouve parfois conservée au front de la série chevauchante. De bons exemples en sont donnés par les chevauchements de Bauduen au-dessus du village et par celui d'Aups autour de Moissac-Bellevue.

Entre Salernes et Lorgues, dans les coteaux de Salgues, la série de Salernes se réduit à une série d'écailles subverticales, fauchées à la base et vraisemblablement tranchées également à leur sommet par la base du chevauchement plus élevé des Bessillons.

Très caractéristiques également sont les écailles tronquées à la base et au sommet, prises sous les chevauchements, dont les plus belles sont celles de Moissac entraînées sous le recouvrement d'Aups et celle de Sainte-Catherine coincée sous celui des Bessillons. J'ai montré ([4]) qu'elles dérivaient d'un clivage subhorizontal ayant affecté la flexure radicale, au moment du glissement de la lèvre surélevée et décollée du Keuper par-dessus la lèvre abaissée.

Dans les exemples précédents, il semble toujours possible de raccorder les structures tronquées à un élément complémentaire, dont elles ont été séparées par le jeu d'un chevauchement du deuxième genre ou d'une simple faille inverse. Parfois, à la suite d'un broyage consécutif au charriage, une partie plus ou moins considérable des éléments tronqués s'est trouvée éparpillée sous forme de paquets de brèches tectoniques ou de très petites écailles, rendant ainsi difficile la recherche de l'élément complémentaire.

Il convient aussi de noter l'existence de structures basalement tronquées d'un type particulier, résultat du glissement différentiel des couches d'une série charriée, s'étalant sur le substratum à la manière d'un paquet de cartes jeté sur une table. Le chevauchement de Salernes, sur la colline de Babadié, paraît bien présenter une structure de ce type.

Ce type de troncatures basales paraît bien issu de charriages cisaillant comme le conçoit F. Ellenberger ([1]).

2. *Troncatures basales liées à une extension.* — Depuis les célèbres travaux de M. Bertrand et de Ph. Zurcher, on connaît en Provence l'existence de zones jurassiques étirées en bordure de certains massifs triasiques. J'ai pu montrer ([4]) que ces zones se rencontraient systématiquement à l'extérieur des arcs triasiques (arcs de Barjols, de Carcès et du Villard). On y observe facilement toutes les transitions entre la simple faille normale et les glissements différentiels les plus complexes, amenant n'importe quel terme du Jurassique à reposer sur le Keuper avec une discordance angulaire plus ou moins marquée entre les couches jurassiques et le contact anormal de base. Ce passage progressif se voit en particulier très bien dans les collines situées entre Cotignac et Carcès, ou au Sud d'Entrecasteaux ou encore dans la région située à l'Est de Lorgues. A la limite, dans certains secteurs où la couverture jurassique s'était trouvée érodée et le Keuper tectoniquement réduit, on arrive à un chaos de lambeaux jurassiques ripés sur le Keuper, voire le Muschelkalk, comme la région comprise entre Draguignan et Lorgues en donne de si beaux exemples.

Dans certains cas, la troncature basale se marque essentiellement par l'élimination de certaines couches inférieures de la couverture et n'apparaît manifeste, un peu comme « une discordance cartographique à l'envers », que par la cartographie des entours. Dans d'autres cas, la discordance angulaire est immédiatement apparente. Un très bel exemple de ce type

est donné par le massif de Guillente, que j'ai découvert entre Barjos et Châteauvert, où la série jurassique fortement inclinée et irrégulièrement étirée repose par la tranche sur le Keuper par l'intermédiaire d'un contact anormal subhorizontal. Un dispositif comparable se trouve près de la Verdière, au milieu de l'arc triasique de Barjols.

Dans les exemples ci-dessus, la troncature basale se fait sur le Keuper relativement en place, par rapport auquel la couverture jurassique est seulement décollée et glissée, en l'absence de phénomènes de charriage. Le dispositif tectonique d'ensemble et le passage progressif des failles normales aux étirements différentiels montrent que ces troncatures basales sont liées à un travail en extension de la couverture jurassique, au-dessus et vers l'extérieur des arcs triasiques. J'ai montré [1] que l'extension et la rupture de la couverture s'étaient sans doute effectuées sous l'action d'un diapirisme de voussoir, d'un type particulier, affectant le Keuper et produisant des failles normales peu inclinées sur la stratification au sein du Jurassique. Le glissement vers l'avant des chevauchements jurassiques a ensuite facilité l'étalement des différentes tranches.

Dans l'arc de Nice, particulièrement près de Sospel, B. Gèze [5] a décrit des troncatures basales affectant la base de la couverture jurassique décollée et glissée, qui me paraissent relever d'un mécanisme différent n'impliquant pas nécessairement une extension.

Conclusions. — Du bref exposé précédent, il convient de retenir en *basse Provence orientale l'existence de deux types de troncatures basales, l'un affectant les séries charriées et l'autre la couverture seulement décollée et glissée sur son substratum triasique, dus à deux mécanismes antagonistes travaillant respectivement en contraction et en extension.* J'ai d'ailleurs souligné [4] que ces deux mécanismes avaient dû être pratiquement contemporains étant tous deux commandés par les déformations du socle ancien, répercutées plus ou moins immédiatement dans la couverture jurassique par les niveaux dysharmoniques situés à la base du Muschelkalk et au sommet du Trias.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) F. Ellenberger, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 468.

(2) P. Fallot, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 240.

(3) P. Fallot, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 14, 1944, p. 11.

(4) G. Mennessier, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 38, fasc. 4, Mém. nº 87, 1959.

(5) B. Gèze, *Livre jub. P. Fallot*, 1962, p. 269.

(*Faculté des Sciences de Lille-Amiens.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Figures et structures observées au cours du tassement des vases sous l'eau.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Claude Migniot**, **Claude Larsonneur** et **Philippe Baudet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de recherches expérimentales, nous avons constaté l'apparition de diverses figures dont le mode de formation a été étudié. Il s'agit essentiellement de puits de drainage avec petits cratères entourés d'une collerette de vase et de fentes de retrait. Ces figures marquent le sédiment, s'y maintiennent et seraient susceptibles d'être fossilisées.

Afin de fournir des éléments de base aux investigations géologiques sous-marines, des expériences de laboratoire sont actuellement en cours ([1]).

Certaines de nos recherches concernent l'étude de la compaction des sédiments pélitiques sous l'eau et l'examen des figures apparaissant à la surface d'une vase au cours de son tassement, ainsi que des structures se produisant dans la masse. En ce domaine, nous avons voulu compléter les travaux de L. M. Van Straaten ([2]) et de R. H. Dott ([3]) et confirmer certains résultats exposés par R. R. Shrock ([4]).

1. *Conditions expérimentales.* — Nous avons utilisé le « kaolin technique » et deux sédiments pélitiques naturels, l'un provenant de l'embouchure de la Vilaine (Tréhiguier), l'autre de la baie de l'Aiguillon (embouchure de la Sèvre niortaise au Pavé du Charon). Les caractéristiques de ces matériaux sont les suivantes :

La vase de la baie de l'Aiguillon renferme du quartz fin mélangé à 30 ou 35 % de calcaire et à des minéraux argileux dont 2/3 d'illite et 1/3 de kaolinite; le diamètre moyen des particules est de 1 μ. Le sédiment de l'estuaire de la Vilaine est légèrement plus grossier : diamètre moyen 3,4 μ. Il est composé d'un mélange de quartz fin, de 15 % de calcaire et de minéraux argileux dont 3/5 d'illite et 2/5 de kaolinite. Quant au kaolin, son diamètre moyen est de 4,5 μ.

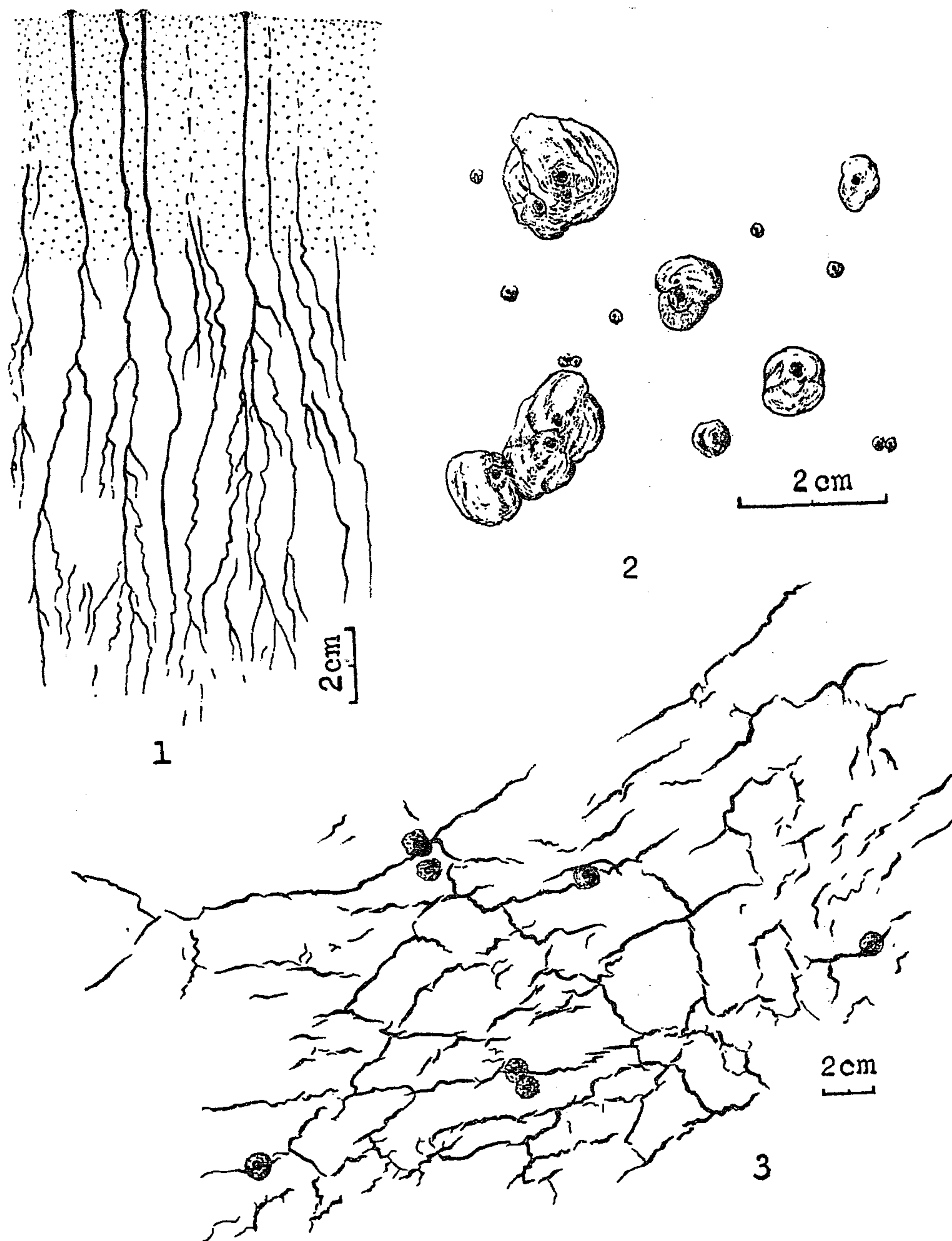
Après avoir été tamisés pour éliminer les constituants anormalement grossiers, les sédiments ont été brassés dans l'eau douce et lavés plusieurs fois afin de réduire leur salinité au minimum. En fin de lavage, ces vases ont été rendues azoïques par un traitement au formol.

Les sédiments pélitiques ainsi préparés ont été dispersés en eau douce ou en eau de mer artificielle et placés dans des récipients de tailles diverses dont une cuve de $2 \times 2 \times 0{,}60$ m. Les milieux expérimentaux ont été isolés de toute vibration et maintenus parfaitement calmes. Il en résulte que les figures observées au cours du tassement des sédiments sous l'eau sont uniquement liées aux phénomènes de compaction.

2. *Description des figures et des structures.* — Après dispersion des particules dans un milieu aqueux, on observe, dans certaines conditions (concentration : 60 g/l de vase de l'Aiguillon en eau de mer artificielle), l'apparition de flocons qui se sédimentent progressivement.

En surface, les agrégats sont encore individualisés après 1 h, l'eau circule entre eux de bas en haut et l'aspect est floconneux. En coupe, on

constate un écrasement des flocons au voisinage du fond avec élimination de l'eau interstitielle qui prend, pour une concentration suffisante, des chemins préférentiels et forme progressivement un véritable *réseau d'irri-*



Figures et structures apparues au cours du tassement de la vase de l'Aiguillon en eau de mer artificielle.

1. *Réseau de drainage en formation* (les flocons de vase sont encore individualisés dans la partie en pointillé et certains puits n'atteignent pas encore la surface) après 2 à 3 h de tassement; concentration initiale : 60 g/l. — 2. *Cratères entourés de leur bourrelet vaseux* après 7 h 15 mn de tassement; concentration initiale : 125 g/l. — 3. *Réseau de fentes de compaction* après 2 mois et demi de tassement; concentration initiale : 172 g/l.

gation comportant des émissaires secondaires qui tendent à se grouper pour aboutir à un canal principal de circulation ascendante de l'eau.

Ce réseau d'irrigation s'accentue et s'organise au cours du tassement, et, après 2 ou 3 h, il aboutit à la surface de la vase sous forme de *puits de drainage* d'où sort continuellement l'eau chargée de particules fines (*fig.* 1). Celles-ci se déposent à la périphérie du puits, l'ensemble suggérant un minuscule édifice volcanique. En surface, la vase a perdu son aspect floconneux initial et se trouve constellée de *petits cratères* plus ou moins évasés, entourés d'un bourrelet de vase composé d'apports successifs (*fig.* 2). Aucun mouvement d'eau n'est constaté en dehors de ces puits, et, comme à l'intérieur de ceux-ci, l'eau de filtration élimine progressivement les particules les plus fines, seuls les éléments silteux et sableux y restent accumulés.

Ces formes que nous venons de décrire s'apparentent aux figures présentées par R. R. Shrock [([1]), p. 132 à 138], et cet auteur signale qu'elles ont été retrouvées à l'état fossile.

Au cours du temps, la concentration moyenne de la vase augmente ainsi que sa viscosité et les figures qui se sont formées restent modelées dans la masse. Lorsque le massif atteint une certaine plasticité, des *fentes de compaction* apparaissent à la surface de la vase bien qu'elle soit immergée (*fig.* 3). Celles-ci naissent souvent à partir des puits de drainage, elles s'accentuent en fonction de l'âge du dépôt et constituent, après plusieurs semaines, un réseau de fissures enchevêtrées. Ces fentes peuvent atteindre quelques millimètres de largeur, et, bien qu'un réseau secondaire puisse apparaître, l'aspect final n'offre jamais la régularité et la continuité des polygones de dessiccation. Les bords sont légèrement dentelés et l'on observe souvent des relais de fentes avec de petits décrochements et parfois même des discontinuités; l'ensemble ayant tendance à se développer en longueur. Ces caractères et la présence de fissures plus ou moins parallèles et très allongées permettent de distinguer aussi ces figures des empreintes de cristaux de glace dont l'un de nous vient de reprendre l'étude ([3]). Par contre, elles présentent beaucoup d'analogies avec les fentes de retrait formées sous l'eau (9 m au-dessous de la basse-mer) qui ont été décrites par L. M. Van Straaten [([2]), p. 75].

Enfin notons que, dès le début du tassement, de petits trous circulaires apparaissent en certains points de la surface. Ces figures qui n'ont ni cône d'accumulation, ni puits de drainage sous-jacent sont dues aux bulles d'air qui éclatent à la surface.

3. *Mode de formation des différentes figures : variations et limites.* — Pour une même concentration initiale, les cratères et les puits de drainage sont plus nombreux et mieux formés en eau salée (milieu très floculant) qu'en eau douce. De plus, dans le premier cas, les fentes de compaction apparaissent pour des concentrations sensiblement plus faibles.

Dans l'état actuel de nos recherches, il apparaît que la forme et la densité des cratères et des puits de drainage sont étroitement liées à la concentration initiale. Pour de faibles concentrations (75 g/l), les puits de drainage sont nombreux, petits et fragiles. Pour des concentrations moyennes (125 g/l), les figures s'intensifient, deviennent moins nombreuses et les collerettes de vase s'étalent plus ou moins selon la viscosité de la suspension. Pour de fortes concentrations initiales (350 g/l), les puits sont très marqués mais le bourrelet perd de son importance. A partir d'une certaine viscosité (1000 centipoises) des fentes de retrait apparaissent, et les puits de drainage ne se forment pas.

Ces figures produites au cours du tassement sous l'eau marquent la surface des dépôts pendant des durées pratiquement illimitées à condition que le plan d'eau reste calme. Dans nos expériences en cuve de 2×2 m, les fentes étaient parfaitement visibles après quatre mois de tassement et leur configuration générale était très voisine de celle obtenue au cours du premier mois de dépôt.

Quelle que soit la dimension des récipients utilisés, on retrouve toujours, pour des conditions expérimentales analogues, la formation des puits de drainage et des cratères. Cependant, lorsque les récipients sont de petite taille, la distribution des figures est influencée par les parois et les fentes de compaction n'apparaissent pas.

4. *Conclusion.* — Dans des vases rendues azoïques, on constate, au cours du tassement, la formation de puits de drainage aboutissant en surface à des cratères entourés d'un bourrelet plus ou moins étalé, puis l'apparition de fentes de compaction.

Divers paramètres déterminent la forme et la distribution de ces figures qui persistent au cours du temps et pourraient être fossilisées.

Il convient donc d'être très prudent dans l'interprétation de certaines traces qui s'observent dans les roches sédimentaires. Les fentes de compaction ne doivent pas être confondues avec des fentes de dessiccation ou avec des empreintes de cristaux de glace; les petits cônes de boue et leurs bourrelets périphériques présentent quelques analogies avec des terriers et des déjections organiques : sédimentologistes et observateurs sous-marins doivent en tenir compte.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) Expériences entreprises pour le compte du C. N. R. S. sous la direction de MM. L. Dangeard et A. Rivière.

(2) L. M. Van Straaten, *Leidse Geologische Medelingen*, 19, Bl. 3, 1954, p. 75.

(3) R. H. Dott, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 47, n° 1, 1963, p. 104-128.

(4) R. R. Shrock, New York, 1948, 507 pages, 397 figures.

(5) C. Larsonneur, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie marine, Faculté des Sciences de Caen* et *Laboratoire Central d'Hydraulique de France, Maisons-Alfort, Seine.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Nouvelles données sur la morphologie des* Tentaculitida. Note (*) de M. **Hubert Lardeux**, présentée par M. Jean Piveteau.

On signale pour la première fois l'existence d'une *symétrie bilatérale* chez les *Tentaculitida.* Cette symétrie apparaît nettement dans la région apicale du moule interne de *Tentaculites velaini* Munier-Chalmas, où l'on observe une paire de muscles et jusqu'à 13 paires de papilles situées de part et d'autre d'une gouttière dont le rôle demeure énigmatique.

Contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent, la coquille des *Tentaculitida* n'est pas perforée, mais elle possède une *structure microlamellaire « en entonnoirs ».*

En dépit de travaux récents, nos connaissances sur la morphologie des représentants de l'ordre des *Tentaculitida* (classe des Tentaculitoïdes, *phylum incertæ sedis*) comportent encore bien des lacunes. Il y a là un obstacle à l'élaboration d'une classification satisfaisante et à la recherche des affinités de ce groupe original. On se propose ici d'apporter des éclaircissements sur deux points importants.

1. *Morphologie de la région apicale du moule interne.* — Les observations relatées ici ont été faites sur le moule interne de *Tentaculites velaini* Munier-Chalmas dont les calcaires de Vern (Maine-et-Loire), d'âge siegenien (Dévonien inférieur) nous ont livré de nombreux exemplaires, le plus souvent endommagés dans la région de l'ouverture.

L'individu figuré ci-après (*fig.* 1, 2 et 3) est particulièrement démonstratif. La partie conservée de son moule interne mesure un peu moins de 9 mm de long; son diamètre atteint 1,5 mm dans sa plus grande largeur. Deux plages (M), allongées, et faisant légèrement saillie, sont visibles à 0,03 mm de l'apex et de part et d'autre d'une gouttière (G). Chaque plage est longue de 1,5 mm et atteint 0,2 mm dans sa plus grande largeur. Un très fin sillon (SL), large de 0,025 mm, borde latéralement chacune d'elles. La gouttière (G), très nette dans la région apicale, est visible sur une longueur de 7 mm; sa largeur varie entre 0,05 et 0,1 mm. En bordure de cette gouttière et de part et d'autre de celle-ci, on observe de petites papilles (P) légèrement renflées. Ces papilles sont disposées par paires au niveau des renflements annulaires (RA) du moule interne et ne sont nettement délimitées qu'en bordure de la gouttière. Sur l'individu figuré on compte 13 paires de papilles. D'autres individus en présentent un nombre moindre.

L'interprétation de ces empreintes soulève des difficultés. Il semble logique d'assimiler les zones M à une paire de muscles servant à la fixation de l'animal dans sa coquille et d'y voir une musculature assez comparable à celle que H. Mutvei ([1]) a décrite chez certains Nautiloïdes fossiles. En revanche, le rôle des papilles et celui de la goutttière demeure énigmatique. Aucun indice ne permet de savoir si cette gouttière logeait un vaisseau ou un ligament; rien non plus n'autorise un rapprochement avec

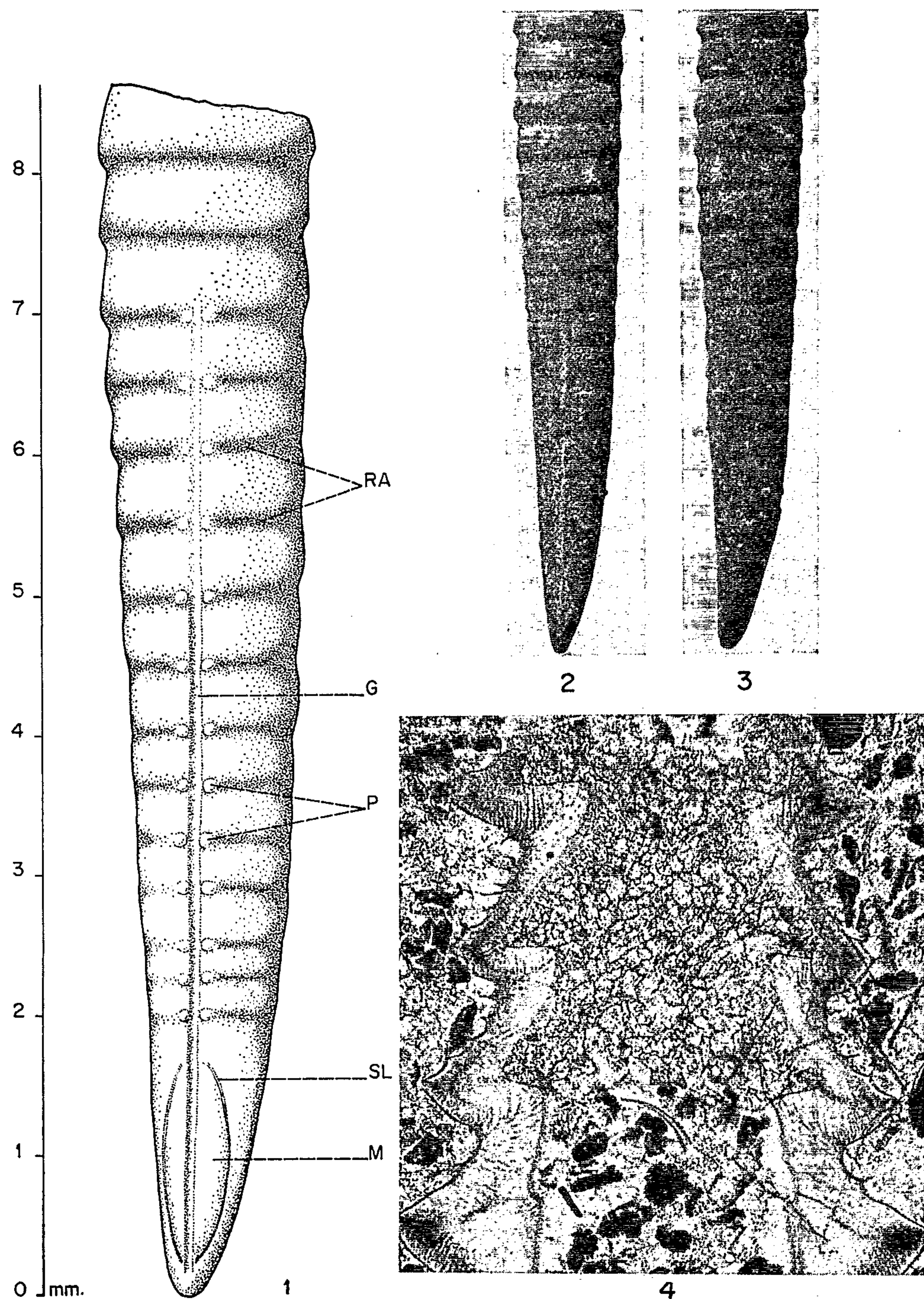


Fig. 1 : Moule interne de *Tentaculites velaini* Munier-Chalmas, Vern (Maine-et-Loire). Vue de face. G, gouttière; M, muscles; P, papilles; RA, renflements annulaires; SL, sillon latéral (G × 20). — Fig. 2 : Id. (G × 10). — Fig. 3 : Id. vue de profil (G × 10). — Fig. 4 : Coupe longitudinale de la coquille de *Tentaculites velaini*, région de l'ouverture (G × 60) (lame mince n° 136, coll. H. Lardeux).

le sillon des Pogonophores, bordé de papilles de fixation, ou avec celui de certaines Annélides Tubicoles.

Ces différents caractères mettent du moins nettement en évidence l'existence d'un *plan de symétrie bilatérale.* Il y a donc lieu d'abandonner définitivement les hypothèses formulées à la suite de J. B. Knight ([2]) et selon lesquelles les *Tentaculitida* considérés comme pourvus d'une symétrie axiale, se placeraient parmi les Cœlentérés. On trouve encore un écho de cette conception dans le travail récent de D. W. Fisher ([3]) pour

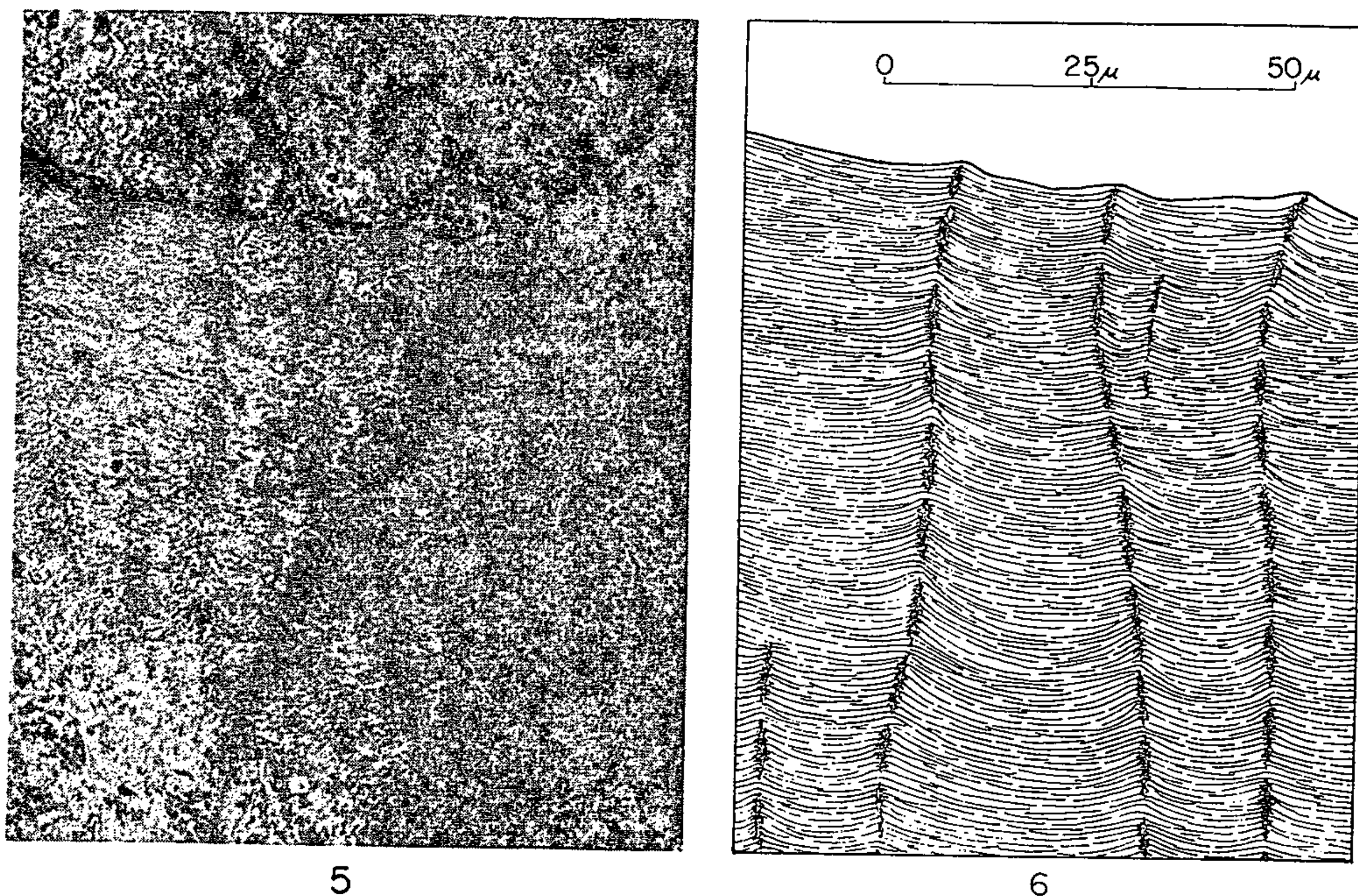


Fig. 5 : Détail de la région de l'anneau situé sur la figure 4 *en haut et à droite* (G × 400). — Fig. 6 : Dessin de la microstructure d'après un agrandissement photographique d'une partie de la figure 5 (G × 800).

qui les Cricoconarides (= Tentaculitoïdes de Lyashenko) étaient peut-être des hydroïdes nageurs (il est vrai que le même auteur dit un peu plus loin que les Cricoconarides appartiennent à une classe éteinte de Mollusques !).

2. *Microstructure de la coquille.* — Peu de travaux ont été consacrés à ce problème. On peut citer toutefois ceux de J. Dewitz ([4]), de G. Gürich ([5]) et ceux, plus récents, de G. P. Lyashenko ([6]) et de D. W. Fisher ([3]). Selon ces auteurs, les *Tentaculitida* auraient, pour la plupart, une coquille lamellaire perforée. Telle est bien, en effet, l'impression que donne un examen superficiel en lame mince d'une coupe longitudinale observée à faible grossissement (*fig.* 4). On voit des lignes sombres, sensiblement perpendiculaires à la surface externe de la coquille et simulant des canalicules qui traverseraient cette dernière.

Mais un examen minutieux à fort grossissement montre en réalité une multitude de microlamelles extrêmement minces et très régulièrement emboîtées, l'ensemble présentant souvent une faible concavité vers l'intérieur de la coquille (*fig.* 5, 6). De place en place, ces microlamelles se rebroussent en chevrons, et ce sont ces alignements de chevrons emboîtés qui, par un effet d'optique, produisent des lignes sombres faussement interprétées, jusqu'à présent, comme des perforations de la coquille. Les coupes tangentielles confirment qu'on est bien en présence d'une structure « en entonnoirs ».

La microstructure qui vient d'être décrite n'est pas particulière à *Tentaculites velaini*. Nous l'avons retrouvée dans la coquille de nombreuses espèces de *Tentaculitida*. Une telle microstructure n'est pas sans évoquer celle que J. Lafuste [7] a étudiée chez certains *Tabulata* en soulignant l'importance fondamentale qu'elle présente pour la compréhension de la phylogénie de ce dernier groupe.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) H. MUTVEI, *Arkiv. Miner. Geol.*, 2, n° 10, 1957.
(2) J. B. KNIGHT, *J. Paléont.*, 11, 1937, p. 186.
(3) D. W. FISHER, *Treatise on Invertebrate Paleontology*, part W, 1962, p. 107.
(4) J. DEWITZ, *Z. Naturwiss.*, 56, 1883, p. 80.
(5) G. GÜRICH, *Jahr. Ber. Schles. Gesellsch.*, 1900, p. 32.
(6) G. P. LJASHENKO, *Coniconques dévoniens des régions centrales et orientales de la Plateforme russe*, 1959.
(7) H. HOLLARD et J. LAFUSTE, *Notes Serv. géol. Maroc*, 20, 1961, p. 75.

(Institut de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.)

GÉODYNAMIQUE. — *Sur l'hypothèse de l'érosion et de la sédimentation sous-crustales.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**, Correspondant de l'Académie.

L'hypothèse de l'érosion et de la sédimentation sous-crustales fournit une explication du phénomène de la sédimentation à niveau constant. Elle permet aussi d'améliorer une théorie concernant un mode de genèses continentales.

Dans une publication récente ([1]), M. Paul Gidon, partant d'une idée qu'il avait présentée en 1957, expose l'hypothèse de l'érosion sous-crustale ainsi que le rôle possible d'un tel phénomène dans la formation et l'évolution des continents. L'auteur termine ses conclusions par le souhait d'autres contrôles de cette théorie : c'est là l'objet de la présente Note.

Précisons d'abord de quoi il s'agit. Les courants de convection sont invoqués depuis de nombreuses années, en particulier au sujet de certaines particularités du champ de la pesanteur : il est commode d'avoir recours à des montées de matériaux profonds et lourds ou à des subsidences de matériaux superficiels et légers pour rendre compte d'anomalies positives ou négatives. Mais la particularité nouvelle, c'est un schéma de réajustements isostatiques où des éléments de la croûte inférieure, considérés comme comparables en fluidité au magma, participent à des mouvements tangentiels constituant un système érosion-sédimentation.

Appliquons d'abord cette hypothèse à l'étude de la sédimentation à niveau constant, phénomène dont l'explication présente de sérieuses difficultés ([2]) : il ne semblait correspondre, dans le cadre de l'isostasie classique, qu'à des transgressions démesurées, et j'avais dû conclure comme suit ([2]) : ces zones (de sédimentation) ont vraisemblablement été soumises à des forces particulières (radioactivité ?), qui ont commandé les subsidences. Autrement dit, l'équilibre paraissant impossible sous l'action des seules forces de la pesanteur, on était contraint d'imaginer des forces supplémentaires, d'origine thermique.

L'hypothèse de l'érosion sous-crustale permet d'expliquer la sédimentation à niveau constant sans abandonner l'isostasie, qui est davantage qu'une hypothèse. Il suffit de considérer ce type de sédimentation comme un cas où les apports en surface sont compensés par l'érosion sub-crustale de telle sorte que le niveau supérieur reste invariable. Cela ne signifie pas que l'épaisseur crustale demeure strictement constante : elle peut diminuer légèrement, surtout au début de la sédimentation, afin de maintenir l'équilibre malgré la diminution de la densité superficielle.

Dans la théorie de M. Gidon l'érosion sous-crustale est commandée par des courants magmatiques : la subsidence des bassins sédimentaires est

provoquée par cette action interne qui est à l'origine par un abaissement isostatique de niveau, du système érosion-sédimentation externe.

Imaginons maintenant un dispositif inverse où des actions externes commanderaient un système érosion-sédimentation interne (à la base de la croûte) : les réajustements isostatiques, indépendamment de tout courant de convection, seraient l'œuvre de mouvements tangentiels du substratum et de la croûte inférieure. Lors d'un rappel récent ([3]) d'une hypothèse assez ancienne ([4]) j'avais proposé de considérer les continents comme les racines isostatiques de calottes glaciaires formées aux dépens d'un océan mondial (panthalassa). La considération d'érosions et de sédimentations sous-crustales permet de préciser leur formation : elle serait due à la fluidité de la croûte inférieure, contrastant avec la rigidité relative de la croûte supérieure qui, elle, subirait surtout des déformations élastiques et des ruptures. Nous aurions ainsi le processus suivant :

1° panthalassa avec océan et croûte uniformes;

2° calottes glaciaires pesant sur la croûte;

3° déformations de celle-ci sous la poussée glaciaire;

4° fusion des glaces;

5° réajustements au cours desquels la croûte inférieure fluide viendrait combler une partie du volume évacué par les glaces.

Conclusion. — L'hypothèse de l'érosion sous-crustale fournit une explication du phénomène de la sédimentation à niveau constant, qui semble avoir été totalement étranger à son élaboration. Qui plus est, elle manifeste sa fécondité à propos d'un mode de genèses continentales en quelque sorte contraire à la théorie de M. Gidon.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) P. Gidon, *Courants magmatiques et évolution des continents. L'hypothèse d'une érosion sous-crustale.* Collection *Évolution des Sciences*, Masson, 1963.

(2) J. Lagrula, *Nouvelles études gravimétriques.* Deuxième partie. *Publications du Service de la Carte géologique de l'Algérie*, 1959.

(3) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 279.

(4) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1817.

(*Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie,*
B. P. n° 1296, *Alger, R. P.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations saisonnières du chondriome et de l'amidon dans les fibres libriformes du xylème du* Robinia pseudo-acacia. Note (*) de Mme **Yvette Czaninski**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les fibres libriformes du Robinier peuvent rester vivantes pendant une année : dans ce cas, outre leur rôle de soutien, elles ont une fonction de réserve et sont amylifères. Le chondriome y subit des modifications saisonnières : en automne, les chondriocontes se pulvérisent en granules mitochondriaux.

Plusieurs auteurs, dont Braun [1], Fahn et Arnon [3], Fahn et Leshem [4] ont signalé que des fibres libriformes du tissu ligneux pouvaient rester vivantes après la lignification de leurs parois. Des fibres vivantes existent également chez le *Robinia pseudo-acacia*. Sur des branches âgées de trois ans, nous avons trouvé ces fibres dans le bois de la dernière année : elles forment un manchon continu dont l'épaisseur peut atteindre 800 μ. Ces fibres sont en général séparées du cambium au repos, à partir de la fin de l'été, par quelques files de cellules de parenchyme vertical tardif. Nous avons suivi leur évolution saisonnière depuis leur différenciation jusqu'au moment de la dégénérescence de leur cytoplasme.

Les premières fibres différenciées à partir des initiales cambiales fusiformes apparaissent en *mai*; auparavant, il se forme des vaisseaux et des cellules de parenchyme. Leur chondriome est ponctiforme ou moyennement long. Le cytoplasme renferme des plastes rares et non amylifères, de petites vacuoles et des corpuscules non identifiés (*fig.* 1 et 2).

En *juin*, les chondriocontes dominent (*fig.* 3), leur aspect est homogène. Les plastes sont plus abondants et se chargent en amidon. Cette amylogenèse se poursuivra activement pendant l'été.

En *septembre*, la formation des fibres est terminée; les derniers éléments du parenchyme vertical tardif, contigus au cambium, se différencient. Les fibres les plus proches de ce parenchyme sont encore dépourvues d'amidon : l'amylogenèse se développe depuis les fibres les plus âgées vers les fibres les plus récentes. Dans les fibres amylifères (*fig.* 4), entre les grains d'amidon serrés les uns contre les autres, on observe quelques granules dont nous ignorons la nature; le chondriome présente des mitochondries, des bâtonnets et des chondriocontes portant des constrictions successives qui leur donnent un aspect en chapelet. L'amylogenèse se termine à la fin de septembre : les dernières fibres différenciées sont amylifères. Le morcellement du chondriome commence : les chondriosomes bacilliformes deviennent prédominants (*fig.* 5). Pendant toute la période où les fibres contiennent de l'amidon, on observe dans le cytoplasme pariétal, très sidérophile, une multitude de petites vacuoles sphériques.

En *octobre*, le chondriome est essentiellement formé de mitochondries (*fig.* 6). Cependant, on rencontre dans quelques fibres des

chondriocontes sinueux plus ou moins longs (*fig.* 7). On observe également quelques corpuscules clairs ou sombres non interprétés. Certaines fibres formées au printemps apparaissent « vides » en octobre : pendant qu'une partie d'entre elles se charge en amidon, durant l'été, une autre perd son protoplasme. Dans les fibres dégénérescentes (*fig.* 8), les chondriocontes, nombreux, sont longs, grêles, souvent granuleux, quelquefois alvéolisés. Ces fibres sont contiguës aux fibres amylifères. Nous n'avons pas saisi le déterminisme de ces évolutions opposées de cellules contiguës, initialement identiques.

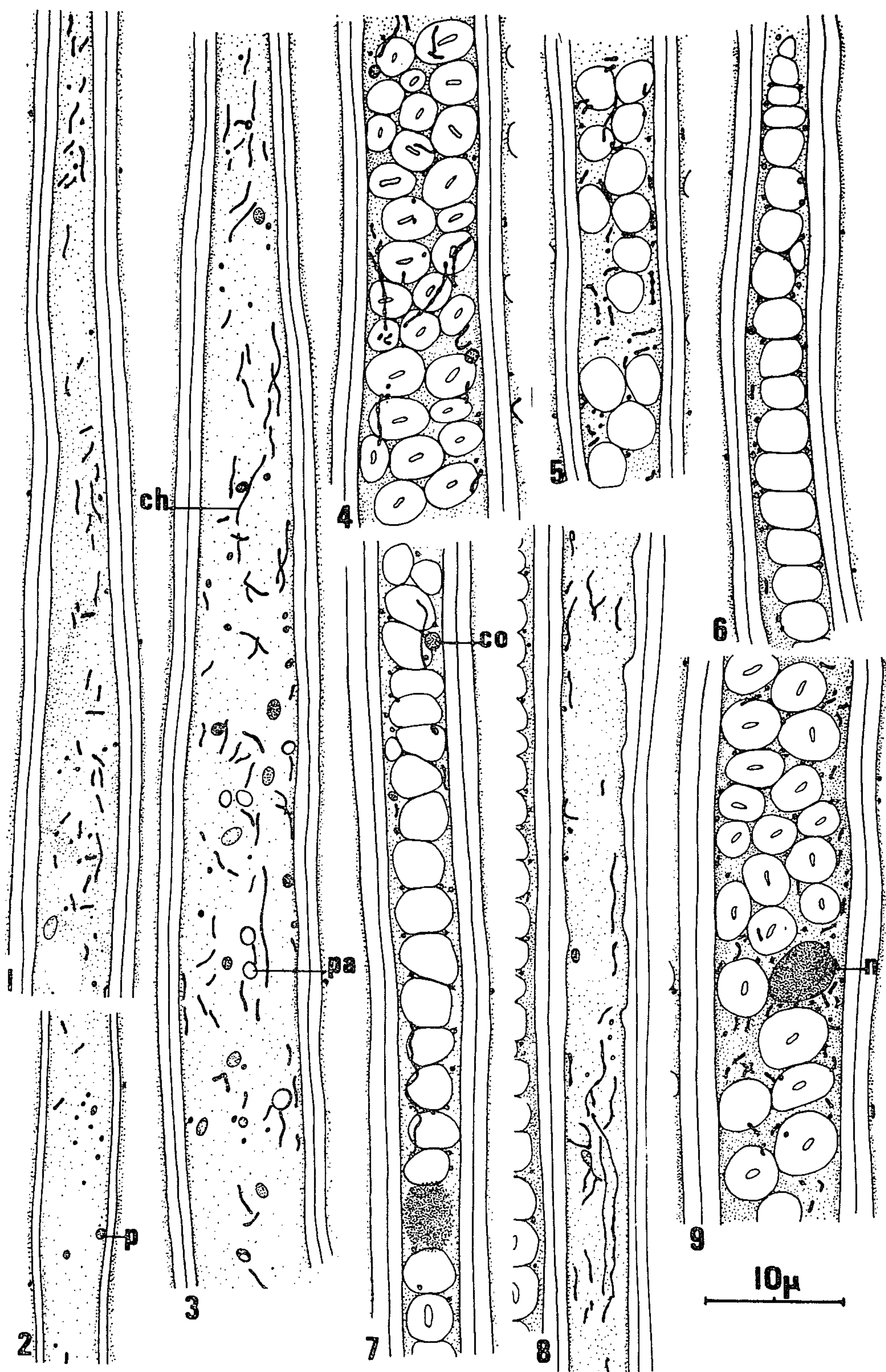
En *novembre*, le chondriome est très morcelé; entre les grains d'amidon se trouvent de nombreuses mitochondries isolées ou jumelées en courts bâtonnets (*fig.* 9). En *janvier*, l'émiettement du chondriome est maximal. Certaines fibres possèdent un corpuscule sphérique gris clair semblable à celui rencontré dans les cellules du parenchyme ligneux [2] (*fig.* 10).

En *avril*, le chondriome reste ponctiforme (*fig.* 12) ou bien comprend des chondriocontes dont certains sont nettement constitués de granules mitochondriaux fortement colorés, reliés entre eux par une substance moins sidérophile (*fig.* 11). Les fibres sont encore amylifères; certaines contiennent toujours des corpuscules sphériques sombres.

En *mai*, les fibres d'un an ont un chondriome composé de mitochondries, de bâtonnets et de quelques chondriocontes en chapelet. Selon les fibres, une de ces formes peut dominer (*fig.* 13). L'amidon est plus ou moins abondant : sa présence ne semble pas influer sur la forme du chondriome. L'amylolyse, commencée à la fin d'avril, continue activement pendant le développement des jeunes rameaux, des feuilles et des inflorescences : à la fin de mai, la plupart des fibres seront dépourvues d'amidon.

En *juin*, ces fibres sont vides : tous les constituants cellulaires ont disparu ainsi que l'amidon, dont on ne trouve plus, ça et là, que quelques

Fig. 1 à 13. — Fragments de fibres de *Robinia pseudo-acacia* vues en section radiale. Regaud-hématoxyline. Coupes effectuées par congélation. Seule une petite partie des fibres est représentée : en effet, leur longueur moyenne est 480 μ, les dimensions extrêmes rencontrées étant 290 μ pour les plus courtes et 830 μ pour les plus longues. Les ponctuations ne sont pas visibles sur ces dessins. — Fig. 1 : 6 mai 1963. Fragment de fibre récemment différenciée, non amylifère. *Les espaces clairs ne sont pas les vacuoles réelles.* — Fig. 2 : 6 mai 1963. Fragment de fibre très proche du cambium (parois non épaissies). *p*, plaste. — Fig. 3 : 10 juin 1963. Début de l'amylogenèse; les chondriocontes dominent. *ch*, chondrioconte; *pa*, plaste amylifère. — Fig. 4 : 16 septembre 1963. Fin de l'amylogenèse. Chondriocontes en chapelet. — Fig. 5 : 28 septembre 1962. Le morcellement du chondriome commence. Nombreux chondriosomes bacilliformes. — Fig. 6 et 7 : 10 octobre 1962. Les fibres présentent encore les deux types de chondriosomes. *co*, corpuscule clair indéterminé. — Fig. 8 : 10 octobre 1962. Fibre en voie de dégénérescence (contiguë à une fibre amylifère). Chondriocontes souvent granuleux, quelquefois alvéolisés. — Fig. 9 : 12 novembre 1962. Accentuation du morcellement des chondriocontes. *n*, noyau.


ch
pa
p
co
n
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10μ

grains. A partir de *juillet*, aucune de ces fibres ne contient de protoplasme vivant.

Pendant la régression cytologique des fibres, la dégénérescence nucléaire se fait par déchromatinisation. Les modalités de régression de l'amidon et du chondriome sont encore imparfaitement élucidées.

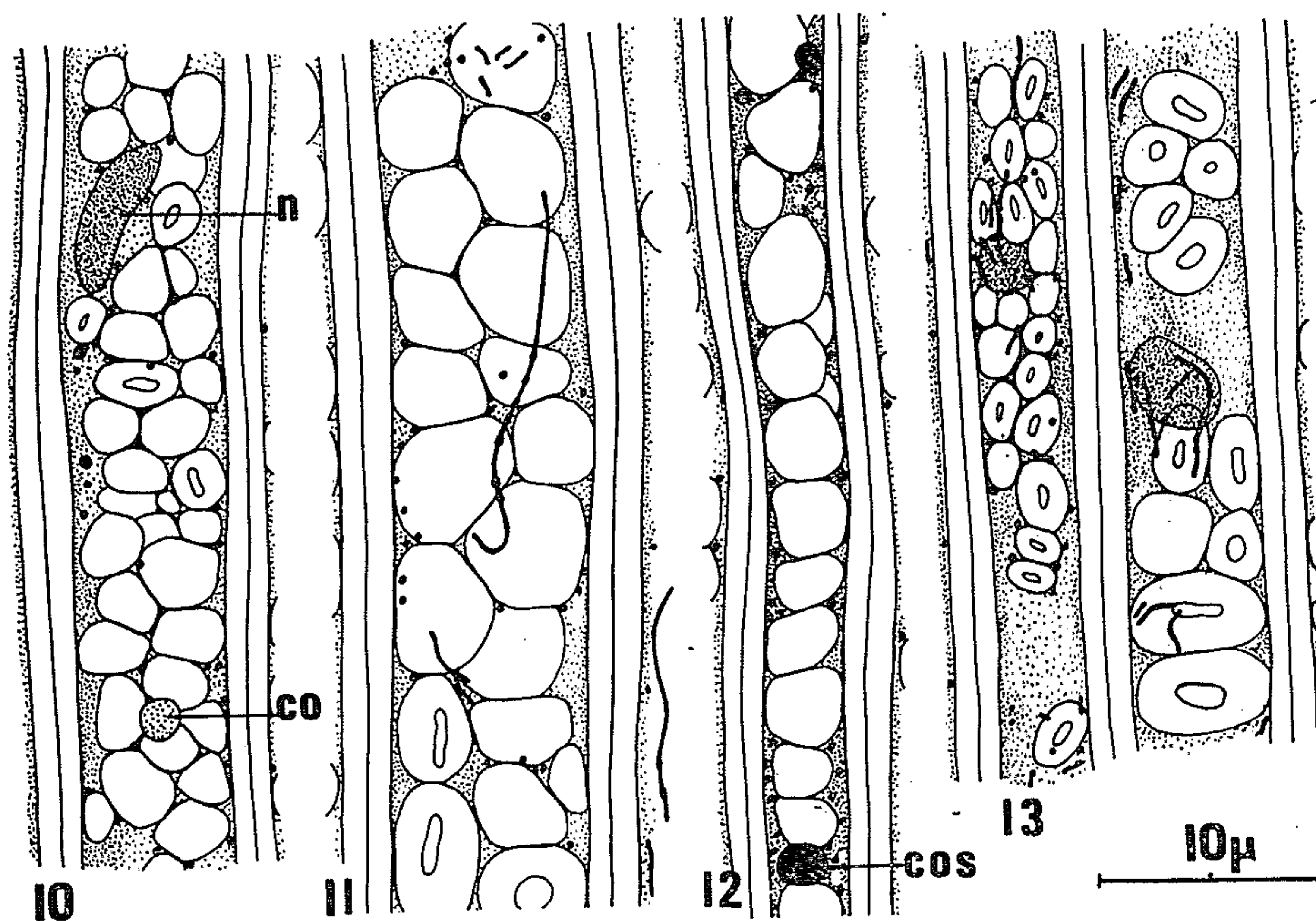


Fig. 10 à 13. — Fig. 10 : 14 janvier 1963. L'émiettement du chondriome est maximal. *co*, corpuscule clair indéterminé; *n*, noyau. — Fig. 11 : 13 avril 1964. Association en chaîne d'une partie des granules mitochondriaux. — Fig. 12 : 22 avril 1963. Chondriosomes demeurés ponctiformes. *co s*, corpuscule sombre indéterminé. — Fig. 13 : 6 mai 1963. Période d'amylolyse des fibres différenciées l'année précédente. Mitochondries, bâtonnets et chondriocontes en chapelet.

En conclusion, une partie et quelquefois toutes les fibres différenciées à partir du cambium de *Robinia pseudo-acacia* pendant la période d'activité annuelle restent vivantes jusqu'au printemps de l'année suivante. Dans ce cas, outre leur rôle de soutien, elles sont amylifères et ont une fonction de cellules à réserves. L'amidon et le chondriome y subissent les mêmes variations saisonnières que celles observées dans les cellules parenchymateuses ([2]); cependant, les chondriocontes y deviennent moins longs, les mitochondries et les bâtonnets restant plus abondants.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) H.-J. BRAUN, *News Bulletin, Inter. Ass. of Wood Anatomists*, 1961-1962.
([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 679.
([3]) A. FAHN et N. ARNON, *New Phytol.*, 62, 1962, p. 99-104.
([4]) A. FAHN et B. LESHEM, *New Phytol.*, 62, 1962, p. 91-98.

(*Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Botanique.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Amentacées. Développement de l'embryon chez l'*Alnus glutinosa *L.* Note (*) de M. **Jean-Charles Mestre**, présentée par M. René Souèges.

Le mode de développement de l'embryon de l'*Alnus glutinosa* L. est fondamentalement semblable à celui du *Senecio vulgaris*. Il s'en écarte cependant par la présence d'une hypophyse véritable que fournit l'étage *n*. Ce type embryonomique doit donc être rattaché au type du *Calendula arvensis*.

L'ordre des Amentacées [1], dont les véritables affinités restent encore ignorées, n'a donné lieu jusqu'ici qu'à fort peu de recherches embryogéniques. Un seul représentant de la famille des Salicacées a été étudié par René Souèges [2]. Il nous a donc semblé intéressant de définir les lois qui président à l'embryogenèse d'une espèce de la famille des Bétulacées, l'*Alnus glutinosa* L.

Les nombreuses tétrades en T de la catégorie A_2 que nous avons observées (*fig.* 1) sont engendrées, de façon certaine, par la division des deux cellules superposées *ca* et *cb* d'un proembryon bicellulaire.

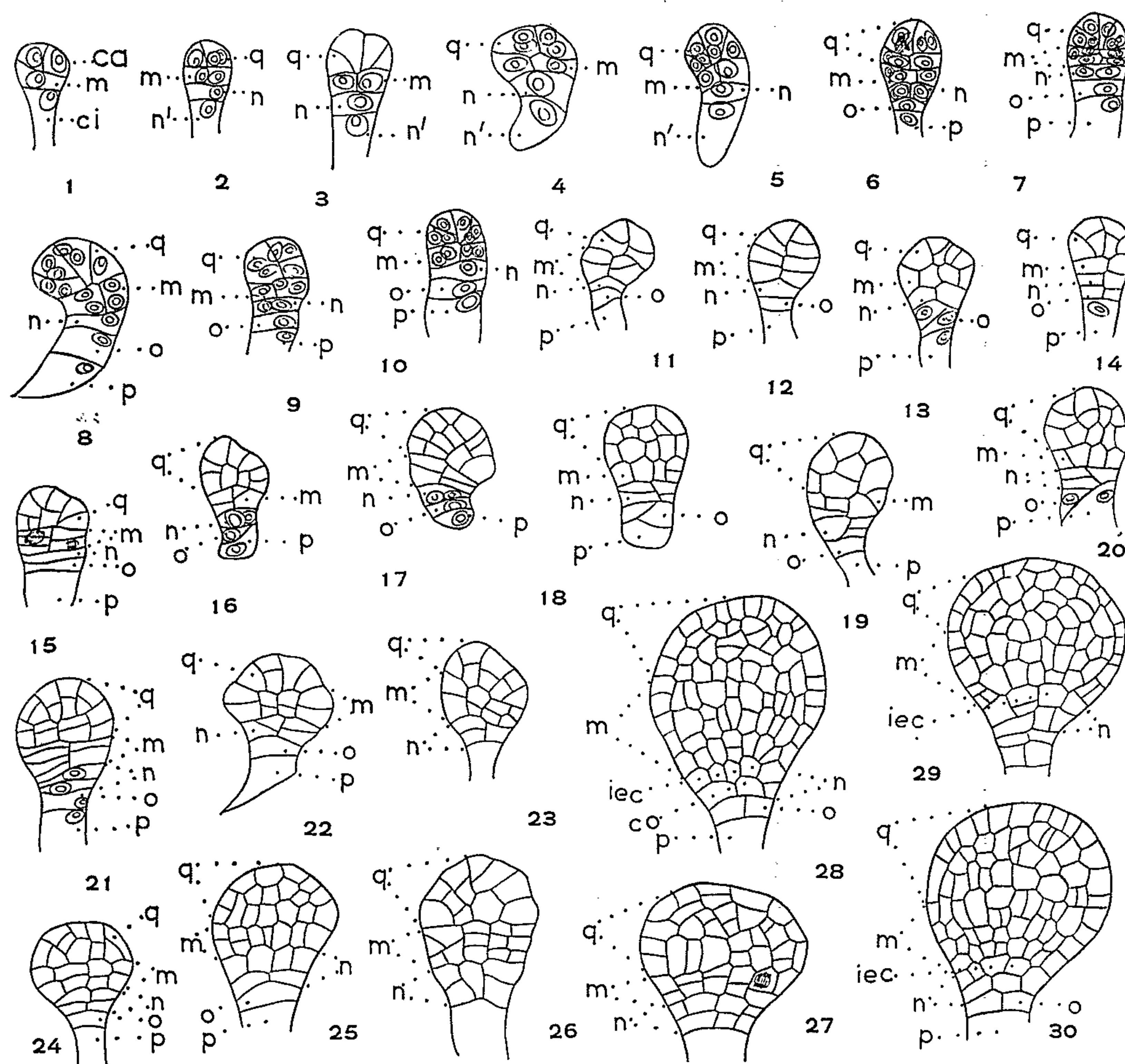
A la génération suivante, les deux blastomères de l'élément *ca* donnent naissance aux quadrants (*fig.* 2 et 4). Une paroi verticale sépare deux cellules juxtaposées à partir de l'élément *m*, tandis que la cellule inférieure *ci* engendre deux blastomères superposés *n* et *n'* (*fig.* 2 et 4).

On assiste alors à la formation des octants au moyen de parois anticlines caractéristiques (*fig.* 3 et 5), semblables à celles qui définissent l'embryogenèse du type *Senecio*. Mais ce mode d'édification des octants n'est pas absolument constant. Les figures 7, 8, 9 et 10 montrent que ceux-ci peuvent être isolés à l'aide d'une paroi s'insérant, non plus sur la membrane limitant les deux étages *q* et *m*, mais sur celle qui sépare les quadrants entre eux.

Cette paroi peut être plus ou moins inclinée et les différents modes d'édification peuvent se rencontrer sur le même embryon (*fig.* 7, 8 et 10). Cependant, la formation des octants s'effectue souvent au moyen de parois horizontales, comme le montrent les figures 9, 11 et 12. En même temps, quatre cellules circumaxiales sont formées par la division des deux blastomères de l'étage *m*; l'élément *n'* donne naissance aux deux cellules superposées, *o* et *p* (*fig.* 8, 9 et 10).

C'est à partir de ce stade qu'on constate une grande instabilité dans le mode d'édification des étages *m* et *n*. Les cellules de l'assise *m* peuvent, en effet, se diviser par des cloisons verticales pour former une couche de cellules juxtaposées (*fig.* 13 et 20); mais, le plus souvent, elles se multiplient à l'aide de parois horizontales engendrant deux ou même plusieurs étages cellulaires (*fig.* 15, 16, 17 et 21).

Si l'on tient compte du fait que l'étage *q*, suivant le mode de formation des octants, peut comporter une ou deux assises cellulaires distinctes, on comprend la difficulté d'interprétation des embryons plus âgés. Cependant, les blastomères *n* et surtout *o* et *p*, ne se segmentent que très tardivement. Aussi a-t-il été possible, malgré l'irrégularité de la vitesse de segmentation des blastomères des différents étages, de définir avec précision les origines et les destinées des assises cellulaires du proembryon.



L'étage *q* est à l'origine de la partie cotylée et du point végétatif; l'assise *m* donne naissance à l'hypocotyle (*fig.* 28, 29 et 30). L'élément *n*, longtemps unicellulaire, peut se diviser horizontalement pour engendrer deux étages superposés (*fig.* 21); il forme le plus souvent une couche de quatre cellules circumaxiales (*fig.* 13, 14, 18 et 19) qui donnent toujours naissance, par cloisonnement horizontal, à deux étages cellulaires distincts (*fig.* 18, 19, 20, 22, 23 et 26).

L'assise *n* est à l'origine des initiales de l'écorce au sommet radiculaire et du primordium de la coiffe (*fig.* 28, 29 et 30). C'est donc une hypophyse véritable.

L'étage *o* donne naissance à la partie externe de la coiffe, tandis que l'élément *p* engendre le suspenseur.

Le type embryonomique de l'*Alnus glutinosa* se range donc dans le mégarchétype II de la première période du système embryogénique. Il se sépare pourtant du type représentatif du *Senecio vulgaris* (²) par la présence d'une hypophyse véritable formée aux dépens de l'élément *n*. L'embryogenèse de l'*Alnus glutinosa* est ainsi parfaitement identique, quant aux lois qui président aux destinées des différents étages, à celle du *Calendula arvensis* (³).

Les Amentacées sont habituellement considérées comme un des ordres les plus archaïques du sous-embranchement des Angiospermes. Aussi la similitude du développement embryogénique de l'*Alnus glutinosa* et du *Calendula arvensis* tendrait-elle à confirmer l'opinion d'après laquelle les Composés représentent sans doute une famille très ancienne, assurément plus ancienne que ne l'ont cru les botanistes jusqu'à maintenant.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(¹) L. GUIGNARD, *Le Jardin botanique de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris*, Paris, 1903.

(²) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254 et 356.

(³) B. CARANO, *Annali di Bot.*, 13, 1915, p. 251.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Néoformation de fleurs* in vitro *sur des cultures de tissus de racines de* Cichorium intybus *L.* Note (*) de MM. **Pierre Paulet** et **Jean-P. Nitsch**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

Au cours d'une étude concernant l'action de certains composés phénoliques sur la néoformation de bourgeons par des fragments d'endive (*Cichorium intybus* L. cultivar « Witloof ») nous avons observé, sur certains milieux, la formation de boutons qui s'épanouirent en fleurs (*fig.* 1). Ces fleurs étaient apparemment normales, les pétales se colorant en bleu comme chez les fleurs habituelles. Nous avons donc repris ces expériences en détail de façon à préciser les conditions expérimentales qui conduisent à la formation de fleurs sur ces cultures de tissus.

Techniques expérimentales. — *Matériel végétal.* — Les racines de *Cichorium intybus* L. cultivar « Witloof » ont été récoltées à l'automne et stockées pendant quatre mois environ dans du sable à 0°C. Au moment de l'utilisation, ces racines ont été lavées, pelées et stérilisées pendant une demi-heure par immersion dans de l'hypochlorite de calcium à 9 %. Des explantats calibrés ont été prélevés aseptiquement au moyen d'un trocart de 4 mm de diamètre. Les cylindres de tissus de racine ainsi obtenus ont été débités en tronçons de 5 mm de longueur au moyen de deux lames de rasoir parallèles.

Milieux de culture. — Le milieu de base contenait les sels minéraux de Knop (1), des oligoéléments (2), du citrate ferrique (10 mg/l), du saccharose (3 à 5 %) et de la gélose (Difco « Bacto Agar » : 0,8 %). A ce milieu ont été ajoutées diverses substances organiques. Le pH a toujours été ajusté à 5,5 avant la stérilisation des milieux par autoclavage.

Conditions de culture. — Les tubes ensemencés ont été placés dans une enceinte dont la température moyenne était environ de 28°C pendant le jour et de 22°C la nuit. Le « jour » était obtenu par l'allumage pendant 18 h d'un plafond lumineux formé d'un mélange de tubes fluorescents et d'ampoules incandescentes produisant une intensité d'environ 7 000 lx à l'extérieur des tubes de culture.

Conditions favorisant la néoformation de boutons floraux. — 1. *Acide indolyl-3-acétique.* — L'addition d'une auxine telle que l'acide indolyl-3-acétique (AIA) au milieu a toujours empêché complètement la formation de boutons floraux. C'est ainsi qu'une concentration de 10^{-6} M d'AIA (0,175 mg/l) qui permet encore la néoformation d'un certain nombre de bourgeons végétatifs, inhibe totalement l'apparition de tout bourgeon floral (tableau I).

2. *Composés phénoliques.* — Les premiers composés phénoliques essayés ont été l'acide chlorogénique et l'acide *para*-coumarique. Ces deux produits ont stimulé la formation de boutons floraux, surtout l'acide *para*-coumarique (tableau I). En présence d'AIA, au contraire, ils ont renforcé l'action inhibitrice de cette auxine sur le bourgeonnement, de sorte que la néoformation des bourgeons végétatifs eux-mêmes a été réprimée.

TABLEAU I.

Influence de la composition du milieu sur la néoformation de boutons floraux chez Cichorium intybus *L. cultivar « Witloof ».*

	Nombre de cultures produisant des fleurs			Nombre total de bourgeons	
	Nombre de cultures				
Milieux.	total.	avec fleurs.	Pourcentage.	végétatifs.	floraux.
1re *expérience (3 % de saccharose) :*					
A. *sans AIA :*					
1. Milieu de base	5	1	20	5	1
2. « + acide chlorogénique 5.10⁻⁵ M...	6	3	50	7	3
3. » + acide *p*-coumarique 5.10⁻⁵ M...	7	5	71	7	5
B. *avec AIA* (10⁻⁶ M) :					
4. Milieu de base	9	0	0	4	0
5. » + acide chlorogénique 5.10⁻⁵ M...	9	0	0	1	0
6. » + acide *p*-coumarique 5.10⁻⁵ M...	8	0	0	0	0
2e *expérience (5 % de saccharose) :*					
1. Milieu de base	12	1	8	7	1
2. » + acide *p*-coumarique 10⁻⁵ M...	12	6	50	15	8
3. » + » 3.10⁻⁵ M...	12	5	42	23	7
4. » + » 10⁻⁴ M...	12	3	25	20	3

3. *Origine des tissus.* — Nous avons obtenu la néoformation de boutons floraux sur des cultures provenant aussi bien d'explantats prélevés dans le parenchyme vasculaire (qui forme le centre de la racine d'endive) que d'explantats provenant de la région du cambium et du phloème. Les milieux contenaient 5 % de saccharose et diverses concentrations d'acide para-coumarique (10^{-5} M, 3.10^{-5} M et 10^{-4} M).

4. *Rôle de la photopériode.* — L'endive ayant besoin de jours longs pour fleurir après une période de vernalisation par le froid ([3]), nous avons préparé deux séries de cultures comparables que nous avons placées, l'une en régime de 18 h, l'autre en régime de 10 h de lumière. Les résultats donnés par le tableau II indiquent nettement que les bourgeons néoformés ont les mêmes exigences photopériodiques que les plantes entières, à savoir qu'aucune floraison ne se produit en journées courtes.

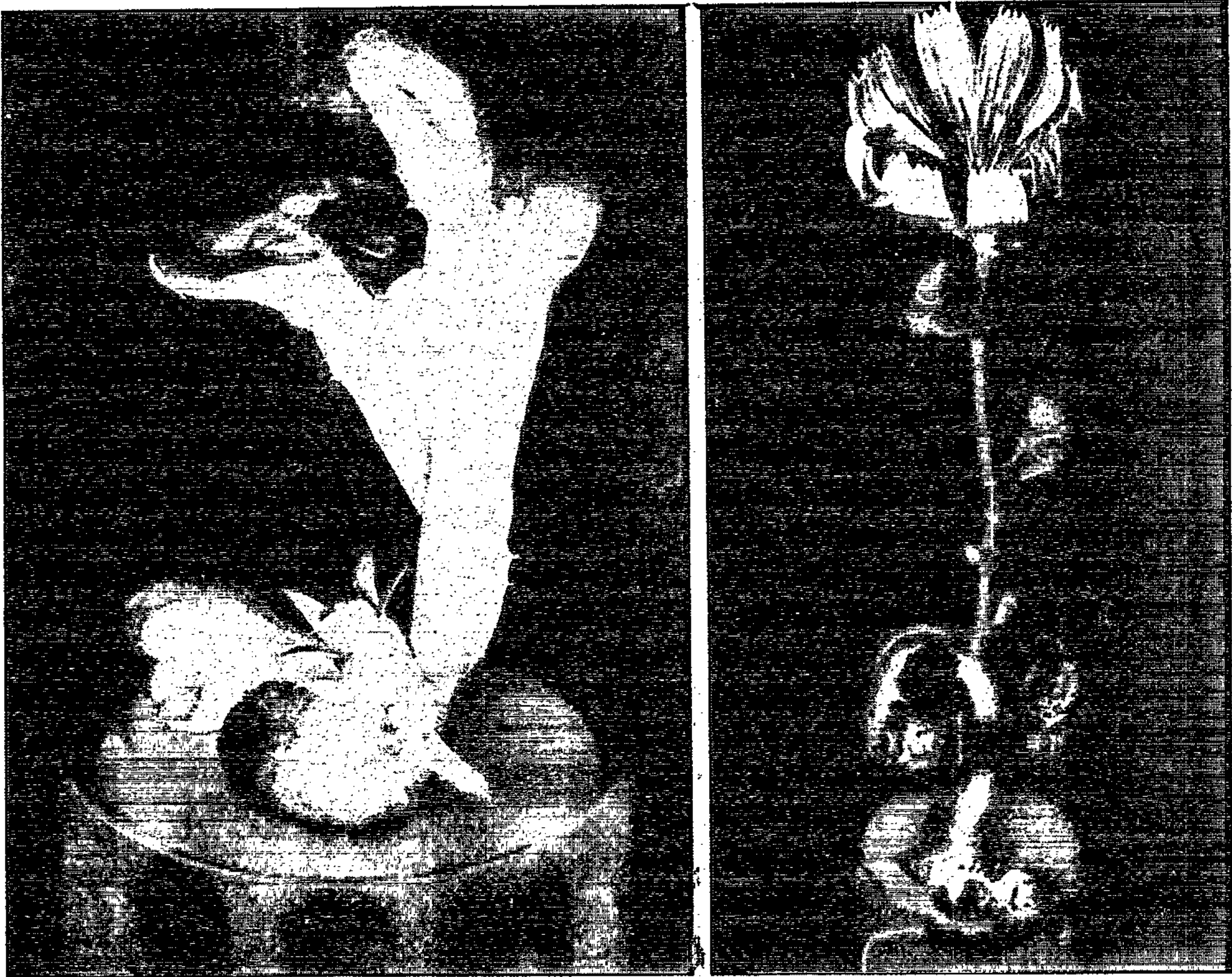
DISCUSSION. — Les résultats qui viennent d'être présentés font avancer nos connaissances dans deux domaines distincts, à savoir : 1° l'induction expérimentale de fleurs sur des tissus cultivés *in vitro* et 2° le mécanisme du processus de vernalisation.

TABLEAU II.

Influence de la photopériode sur la néoformation de boutons floraux chez Cichorium intybus *L. cultivar « Witloof ».*

Milieux contenant 5 % de saccharose.

Milieux.	Nombre de cultures produisant des fleurs. Nombre de cultures total.	avec fleurs.	Pourcentage.	Nombre total de bourgeons végétatifs.	floraux.
Avec ac. *p*-coumarique (3.10^{-5} M) :					
Jours longs de 18 h	12	5	42	23	7
Jours courts de 10 h	12	0	0	7	0
Avec ac. *p*-coumarique (10^{-4} M) :					
Jours longs de 18 h............	12	3	25	20	3
Jours courts de 10 h	12	0	0	15	0



Néoformation de fleurs sur des cultures de tissus profonds de racine de *Cichorium intybus* L. cultivar « Witloof ». *A gauche* : bouton floral développé sur un explantat de parenchyme vasculaire cultivé en présence d'acide *p*-coumarique (10^{-4} M). Grossissement : × 2 environ. Les deux grandes feuilles à l'arrière-plan sont celles d'un bourgeon végétatif. *A droite* : fleur s'ouvrant à l'intérieur d'un tube de culture.

1. *Conclusions relatives à l'induction expérimentale de fleurs sur des tissus cultivés* in vitro. — La néoformation de boutons floraux pouvant se développer en fleurs normales, capables de former des fruits et des graines viables a été obtenue par Mme D. Aghion [([4]), ([5])] sur le tabac. Les recherches de cet auteur ont montré que, de même qu'un fragment de tige peut régénérer *in vitro* des bourgeons végétatifs, de même un fragment d'inflorescence peut régénérer des bourgeons floraux. Dans le cas du tabac, les fragments ensemencés étaient des tronçons *complets* de tiges ou d'inflorescences comportant tous les tissus, l'épiderme compris. Dans le cas de l'endive, nous avons obtenu la néoformation de fleurs non seulement à partir d'un organe qui ne fleurit pas, la racine, mais encore à partir des tissus profonds tels que le parenchyme vasculaire.

Remarquons encore que les résultats obtenus sur une variété (« Wisconsin 38 ») de *Nicotiana tabacum* n'ont pu être étendus à une autre variété de cette même espèce, la variété photopériodique « Maryland Mammoth », ni à un *Nicotiana* de jours longs, *N. sylvestris* ([5]). Dans le cas de l'endive nous avons réussi à faire fleurir *in vitro* une espèce qui, en plus de son besoin de vernalisation, exige une photopériode longue pour former des boutons floraux.

2. *Conclusions relatives au mécanisme du processus de vernalisation.* — L'endive a un besoin strict de vernalisation pour fleurir ([3]). Or il est couramment admis que seuls sont vernalisés les bourgeons qui étaient présents pendant l'action vernalisante du froid. « Les bourgeons qui naîtraient, après vernalisation, par caulogenèse adventive à partir d'autres tissus, par exemple d'une souche tubérisée, ne sont jamais vernalisés » ([6]). Dans le cas présent, nous avons précisément induit la formation de bourgeons adventifs *après* la vernalisation et obtenu leur floraison.

Ces expériences remettent donc en question les notions considérées comme acquises sur la vernalisation, de même qu'elles démontrent qu'il est possible d'obtenir expérimentalement la néoformation de fleurs sur des tissus internes, ne provenant pas de hampes florales et à partir d'une espèce photopériodique autre qu'un *Nicotiana*.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) C'est-à-dire, par litre : $(NO_3)_2Ca$, $4H_2O$ (500 mg,) NO_3K (125 mg), SO_4Mg, $7H_2O$ (125 mg) et PO_4H_2K (125 mg).

([2]) Par litre : $MnSO_4$, H_2O (4,5 mg), H_3BO_3 (2 mg), $ZnSO_4$, $7H_2O$ (2 mg), IK (0,5 mg), Na_2MoO_4, $2H_2O$ (0,025 mg), $CoCl_2$, $6H_2O$ (0,04 mg), $CuCl_2$, $2H_2O$ (0,015 mg).

([3]) T. A. HARTMAN, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, C 59, 1956, p. 677-686.

([4]) P. CHOUARD et D. AGHION, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3864.

([5]) D. AGHION, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 993.

([6]) P. CHOUARD, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 2, 1956, p. 125-136.

(*Laboratoire du Phytotron, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches préliminaires sur la culture* in vitro *des embryons de la Fougère aquatique* Marsilea vestita (*Marsiléacées*). Note (*) de Mlle **Janine Andrès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la culture *in vitro* des embryons du *Marsilea vestita* montre que les cellules prothalliennes et les substances de réserves contenues dans la « mégaspore » jouent un rôle dans les premiers stades du développement hétéroblastique des sporophytes.

Dans le présent travail seront exposés les premiers résultats relatifs à la culture *in vitro* de l'embryon du *Marsilea vestita*, culture qui, jusqu'à ce jour, n'avait pas été réalisée. On sait que cette Fougère a la particularité d'être hétérophylle : ses feuilles successivement développées sont aciculées, spatulées, bifides et quadrifides. L'intérêt de cultiver les jeunes embryons séparés des cellules qui normalement les accompagnent, est de pouvoir agir sur leur développement hétéroblastique.

Technique d'isolement et culture des embryons. — Le sporocarpe est ensemencé aseptiquement sur le milieu nutritif de L. Sossountzov (1) antérieurement mis au moint pour le *Marsilea.* La fécondation s'effectue 12 à 18 h après sa mise en culture, à peu près en même temps pour toutes les mégaspores. Au pôle apical de chacune d'elles, l'embryon se développe au sein du prothalle femelle proprement dit (*fig.* 3), alors qu'à l'intérieur de la paroi mégasporale se trouve une cellule riche en réserves (lipides, amidon, etc.) : la cellule basale prothallienne que, par extension, nous désignerons « mégaspore ». Chaque embryon donne rapidement naissance à une première feuille, la feuille cotylédonaire ou primordiale, et à une première racine, la racine primordiale.

Les expériences ont porté sur des embryons prélevés 24 ou 48 h après la mise en culture du sporocarpe, c'est-à-dire sur des embryons âgés, soit de 6 à 12 h, soit de 30 à 36 h. Deux types d'isolement ont été réalisés. Dans le premier, l'embryon est séparé, au niveau de la sole, de la « mégaspore », mais demeure entouré par le prothalle. Dans le deuxième, l'embryon est totalement isolé. La technique d'isolement, délicate, est réalisée de la manière suivante (*fig.* 3) :

La jeune germination est déposée dans une goutte de milieu nutritif sur la platine d'une loupe binoculaire préalablement aseptisée. Sa forme et sa constitution la rendent glissante et difficile à saisir. On pallie cet inconvénient en pratiquant une petite incision dans la paroi mégasporale (*fig.* 3, 1) : la « mégaspore » se vide de ses réserves, s'aplatit et peut être maintenue avec une pince. Deux cas se présentent alors : dans le premier, le prothalle entourant l'embryon est séparé de la « mégaspore » au niveau de la sole (2); dans le deuxième, une incision, faite à l'aide d'une aiguille de verre au niveau du col de l'archégone (3) et prolongée ensuite dans la direction de la feuille cotylédonaire F et de la racine primordiale R, permet de séparer, par une légère pression exercée un peu au-dessus de la sole et dans la région de la racine (4), l'embryon des tissus qui, normalement, l'entourent.

....

Ces opérations sont rapidement réalisées afin d'éviter le dessèchement des tissus et les risques d'infection. Tous les embryons, isolés ou non, sont

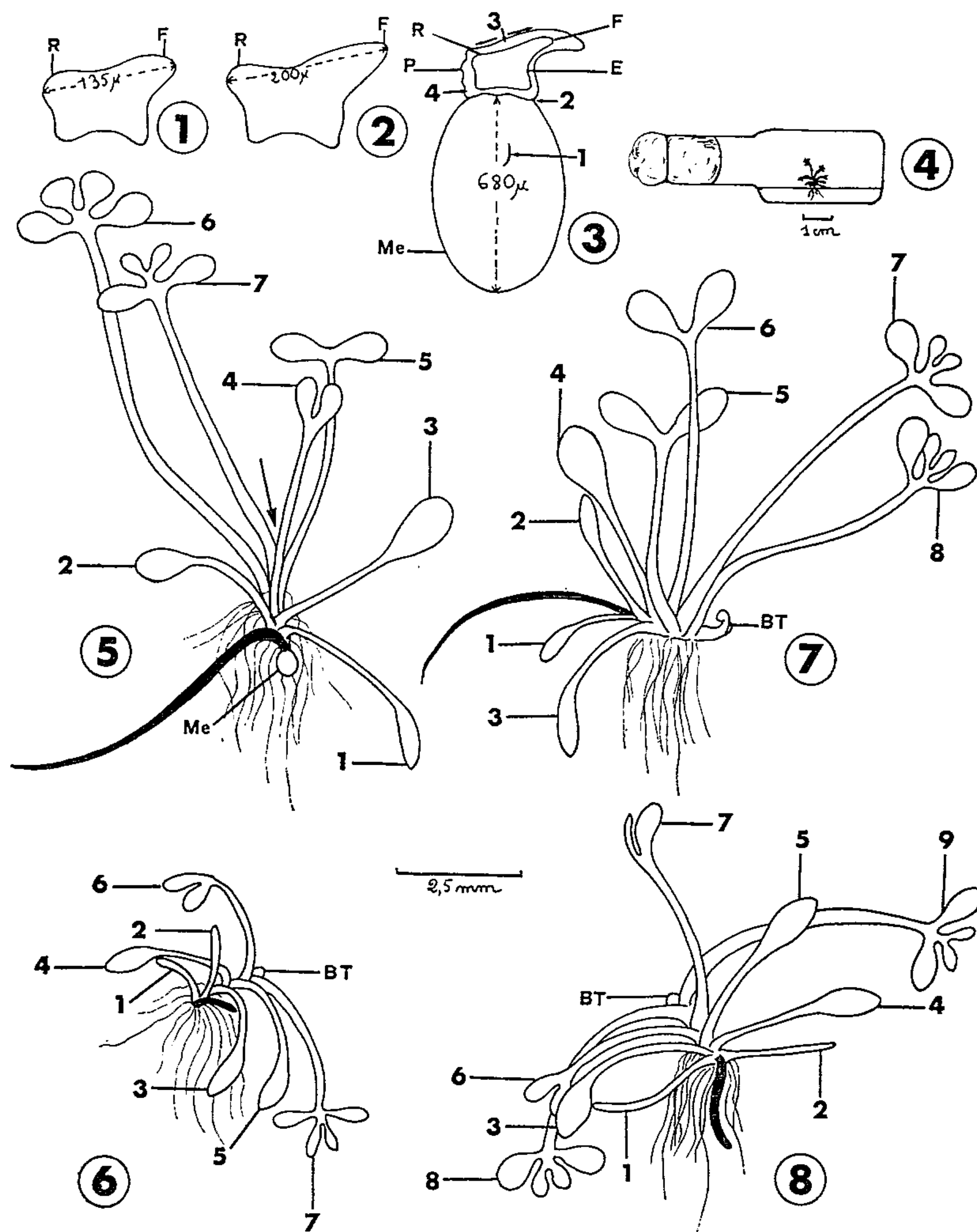


Fig. 1 et 2. — Aspects schématiques des embryons âgés de 6 à 12 h (1) et de 30 à 36 h (2).

Fig. 3. — Vue générale de la mégaspore fécondée portant à sa partie supérieure l'embryon. Les chiffres correspondent aux différentes opérations pratiquées pour isoler l'embryon; Les flèches indiquent le sens des prolongements de l'incision pratiquée en (3) (explication dans le texte).

E, embryon; F, feuille cotylédonaire ou primordiale; R, racine primordiale; Me, mégaspore; P, prothalle.

Fig. 4. — Type de flacon employé pour la culture des embryons.

Fig. 5. — Sporophyte témoin (provenant du développement de l'embryon non isolé). Dans les figures 5 à 8, la feuille primordiale ou cotylédonnaire a été noircie.

Fig. 6 et 7. — Sporophytes provenant d'embryons isolés de la « mégaspore ».

Fig. 6. — Embryon âgé de 6 à 12 h au moment de l'isolement;

Fig. 7. — Embryon âgé de 30 à 36 h au moment de l'isolement.

Fig. 8. — Sporophyte provenant d'un embryon âgé de 30 à 36 h totalement isolé. Me, mégaspore; BT, bourgeon terminal (en 5, le bourgeon terminal se trouve caché par les feuilles, la flèche indique sa position).

Les chiffres (de 1 à 9) indiquent l'ordre d'apparition des feuilles.

alors transportés dans des flacons de verre plats à faces parallèles (*fig.* 4), contenant 5 à 6 ml de milieu nutritif ([1]) gélosé à 0,8 % et glucosé à 3 % auquel sont ajoutées cinq gouttes par litre de la solution oligodynamique de Berthelot. Aussitôt après l'ensemencement, ces flacons sont placés dans une salle climatisée maintenue à 23°C et reçoivent un éclairage artificiel de 2 500 lx. Les observations relatées ci-dessous ont été effectuées 15 jours après la mise en culture du sporocarpe. Les expériences ont été répétées deux fois et ont porté sur 240 embryons.

Mode de développement des embryons. — *La plante témoin*, c'est-à-dire celle qui provient du développement d'un embryon non isolé, porte en moyenne, en plus de la feuille cotylédonaire, sept feuilles dont trois sont spatulées, deux, bifides et deux, quadrifides palmées (*fig.* 5).

L'embryon âgé de 6 *à* 12 h (*fig.* 1) séparé de la « mégaspore » (expérience 1) donne naissance à un jeune plant (*fig.* 6) qui diffère du témoin, non par le nombre des feuilles qu'il porte, mais par la forme de celles-ci. Les deux premières feuilles sont *aciculées* et morphologiquement semblables à la feuille cotylédonaire; elles n'existent pas chez le témoin. Les trois suivantes sont spatulées, comme chez le témoin, mais il n'y a qu'une seule feuille bifide (au lieu de deux) et une seule feuille quadrifide (au lieu de deux). La taille de ces feuilles est nettement inférieure à celle qu'on observe chez la plante de référence; en particulier, l'allongement de la feuille cotylédonaire est très diminué. Ces résultats montrent que les réserves contenues dans la « mégaspore » n'exaltent pas la formation des feuilles, mais favorisent uniquement le développement et la croissance ultérieurs de celles-ci.

L'embryon âgé de 6 *à* 12 h *totalement isolé* (expérience 2) se nécrose rapidement et meurt, ce qui laisse supposer que, dans les stades très jeunes de l'ontogenèse, les cellules mégasporales et prothalliennes sont nécessaires au développement de l'embryon.

L'embryon âgé de 30 *à* 36 h (*fig.* 2) séparé de la « mégaspore » mais entouré par le prothalle (expérience 1) se développe en une plante (*fig.* 7) qui porte huit feuilles (au lieu de sept). Il y a plus de feuilles spatulées que chez le témoin (quatre au lieu de trois), alors que le nombre des feuilles bifides et quadrifides n'est pas modifié. La suppression de la « mégaspore » entraîne l'augmentation du nombre des initiations foliaires. Dans l'ensemble, les premières feuilles formées sont plus petites; seule, la feuille cotylédonaire s'allonge en moyenne de façon identique. Il est intéressant de noter que l'embryon plus âgé donne naissance à une plante dépourvue de feuilles aciculées (*cf.* 6 et 7), ce qui permettrait de penser que les facteurs nutritifs ou morphogènes contenus dans la « mégaspore » jouent un rôle dans les tout premiers stades du développement foliaire, alors que, par la suite (*cf.* 7 et 5), leur absence n'entraîne pas de

modifications notables de la formation et du développement des feuilles bifides et quadrifides.

L'embryon totalement isolé (expérience 2) se développe en une jeune plante (*fig.* 8) qui porte plus de feuilles que le témoin : huit ou neuf, au lieu de sept. La première ou les deux premières formées après la feuille cotylédonaire sont toujours de forme aciculée. Apparaissent ensuite trois feuilles spatulées, deux feuilles bifides et une feuille quadrifide palmée. On remarque que la composition foliaire du plant issu de l'embryon âgé de 30 à 36 h totalement isolé est comparable à celle du jeune sporophyte issu de l'embryon de 6 à 12 h isolé uniquement de la « mégaspore » (*fig.* 6). Dans les deux cas, cinq feuilles se sont développées avant la première feuille bifide.

Conclusion. — Il ressort de ces observations qu'il est possible d'isoler de très jeunes embryons du *Marsilea vestita* et de les cultiver aseptiquement sur un milieu nutritif synthétique de composition très simple. Dans ces conditions cependant, les jeunes sporophytes obtenus sont plus petits que le témoin, et cela d'autant plus que les embryons dont ils sont issus ont été isolés plus jeunes. Les réserves mégasporales et les cellules prothalliennes semblent jouer deux rôles différents : d'une part, elles favorisent le développement hétéroblastique de la plante, puisque en leur absence celui-ci est plus lent (feuilles aciculées et spatulées plus nombreuses); d'autre part, elles freinent l'initiation foliaire, puisque les embryons totalement ou partiellement isolés donnent naissance à des plantes qui portent plus de feuilles en fin d'expérience.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) L. Sossountzov, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 1961, p. 171-397.

(*Laboratoire de Biologie végétale V,*
Faculté des Sciences, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Métabolisme du glucose dans les graines de* Phaseolus vulgaris *en imbibition.* Note (*) de M. **Robert Dupéron**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après une imbibition de 3 h en milieu aéré, les graines de Haricot sont capables d'absorber et d'utiliser le glucose ^{14}C. Il y a formation rapide de saccharose et de raffinose marqués. Une radioactivité notable s'observe dans les acides organiques, spécialement dans l'acide lactique, et dans les acides aminés (alanine essentiellement).

De nombreux travaux se rapportent à l'étude du métabolisme dans la graine en germination. Toutefois, les données relatives aux modifications physiologiques et biochimiques qui s'observent durant la phase d'imbibition sont plus restreintes. A plusieurs reprises, l'existence de phénomènes fermentaires, durant cette période, a été signalée. Des quotients respiratoires dépassant largement l'unité ont été constatés [(1), (2), etc.]. L'origine de ces valeurs élevées, qui cependant ne semblent pas devoir se rencontrer chez toutes les semences (3), a été recherchée. Des réactions de décarboxylation pourraient être, au moins pour une part, responsables [activité de la décarboxylase de l'acide glutamique dans l'embryon de Blé (2)]; mais, la cause essentielle résiderait dans le déroulement d'un métabolisme partiellement anaérobie [(1), (2), (4)] aboutissant, en particulier, à la formation d'éthanol. Cette période transitoire d'anaérobiose proviendrait, chez le Pois (1), de la présence d'un tégument empêchant une diffusion suffisante de l'oxygène à l'intérieur de la graine. Dans d'autres cas [embryon de Blé (2)], elle se poursuivrait jusqu'à ce que le taux d'hydratation des tissus atteigne 40 %, minimum nécessaire à l'activité des déshydrogénases impliquant l'intervention de l'oxygène de l'air.

Si des phénomènes fermentaires aboutissant à une genèse d'alcool sont souvent signalés dans les semences en début de germination, il est, par contre, plus rarement décrit la présence de réactions conduisant à la formation d'acide lactique. Au cours d'un travail antérieur, nous avons identifié cet acide en faible quantité dans les semences de *Phaseolus vulgaris* en germination (6). Cette constatation nous a amené à considérer plus spécialement la possibilité d'un déroulement des réactions apparentées à celles de la fermentation lactique dans les graines de Haricot en imbibition. A cette fin, nous avons provoqué dans celles-ci la pénétration du glucose ^{14}C, à l'état de traces, et avons suivi son métabolisme à l'intérieur des tissus, en nous attachant plus particulièrement à l'étude des acides organiques « fixes ».

Mode opératoire. — Une quantité d'eau égale au poids des graines est ajoutée à un lot de 10 semences de Haricot (*Marocains nains, Vilmorin*). Une ventilation permet une aération permanente à leur surface. Après 3 h d'imbibition à + 21° (hydratation : 55 % du

poids de la matière sèche), les graines sont placées dans le fond d'un tube contenant 0,5 ml d'une solution de glucose ^{14}C uniformément marquée (2 mg de glucose/ml; radioactivité spécifique : 12,7 µC/mg de glucose; pureté vérifiée par chromatographie sur papier). Une agitation continuelle assure le contact des graines avec la solution radioactive, tandis qu'un courant d'air exempt de CO_2 traverse le tube. A la sortie du dispositif, le CO_2 dégagé par les semences est retenu dans une solution de baryte. Après 30 mn, les graines sont rapidement rincées avec de l'eau froide, puis stabilisées par l'éthanol bouillant. La répartition de la radioactivité est ensuite recherchée dans les principaux constituants (avec un compteur Geiger sans fenêtre, à courant d'hélium). Enfin, pour faciliter l'interprétation des résultats, le quotient respiratoire est déterminé pendant les premières heures de l'imbibition.

Résultats. — I. *Répartition de la radioactivité dans les principaux ensembles de substances.* (Résultats exprimés en milliers d'impulsions par minute, pour 10 semences) :

Substances solubles (dans l'alcool aqueux et dans l'eau froide)...	4279
Substances insolubles..	600
CO_2 émis pendant l'expérience (30 mn)......................	2,7

Le glucose absorbé ne donne lieu qu'à un faible dégagement de CO_2.

II. *Répartition de la radioactivité dans les substances solubles.* — Après délipidation par l'éther de pétrole, l'utilisation des résines échangeuses d'ions (résine cationique « forte » et résine anionique « faible », cette dernière afin d'éviter tout risque d'altération des glucides) permet de séparer les principaux groupes de substances (activité en milliers d'impulsions par minute) :

Fraction « pétroléique » (lipides et substances liposolubles)............	134
» « neutre » (glucides solubles)...............................	3935
» « cationique » (acides aminés, amides, etc.)....................	126
» « anionique » (acides organiques « fixes » + oses phosphorylés)...	80

La très forte radioactivité de la fraction « neutre » s'explique par la présence du glucose marqué à l'intérieur des tissus. Le « marquage » notable des autres fractions prouve que le glucose introduit est rapidement métabolisé.

a. Fraction « liposoluble ». — Après saponification, l'activité de cette fraction ne se retrouve ni dans les acides gras, ni dans l'« insaponifiable ». Elle se présente dans la phase hydroalcoolique résiduelle obtenue après saponification et élimination de l'« insaponifiable » et des acides gras.

b. Fraction « neutre » (glucides). — Les semences non germées de Haricot ne contiennent que peu d'hexoses libres (3 mg pour 10 graines). Les holosides solubles : saccharose, stachyose, raffinose sont plus abondants (176 mg pour l'ensemble) [7]. Durant les premières heures de l'imbibition, les quantités de ces glucides demeurent stables. Dans l'expérience décrite ici, la radioactivité de ces substances (déterminée après chromatographie sur papier et élution) se répartit comme suit (en pourcentage de l'activité totale de la fraction) : glucose, 83 %; saccharose, 8 %; fructose, 3,5 %;

raffinose, 2,5 %; stachyose, 0,7 %. Il est naturel de retrouver l'essentiel de la radioactivité dans le glucose. Le « marquage » appréciable du saccharose prouve l'existence de réactions entraînant la synthèse de cet holoside. Il en est de même, mais à un moindre degré, pour le raffinose et le stachyose. Cependant, la faible quantité d'hexose disponible dès les premières heures de la germination [l'hydrolyse de l'amidon n'est effective que plus tard ([8])] limite forcément la portée de ces réactions. Enfin, une isomérisation du glucose en fructose est à noter.

c. Fraction « anionique ». — Les acides organiques « fixes » sont séparés et dosés par chromatographie sur colonne de gel de silice ([9]). Ils sont chromatographiés ensuite sur papier. La somme de leur activité ne représente que 40 à 45 % de la radioactivité de la fraction. Le reste de celle-ci se retrouve dans les oses phosphorylés (décelés par chromatographie sur papier).

Les quantités des principaux acides organiques (en milligrammes pour 10 graines) ainsi que leur activité (en pour-cent de la radioactivité de la fraction) sont les suivantes :

Lactique (non dosable)	14,2 %
Citrique + isocitrique (14 mg)	10,3 »
Malique (1,4 mg)	8,4 »
Succinique (non dosable)	4,3 »
Fumarique (non dosable)	0,3 »
Malonique (0,16 mg)	Traces
Autres acides	3,5 »

L'acide lactique est le plus « marqué » des acides organiques « fixes ». Sa radioactivité spécifique est certainement très élevée.

Dans notre expérience, nous avons vérifié que sa formation est bien de nature « biologique » et ne résulte pas d'une dégradation du glucose, au cours de l'analyse. Sa genèse se produit vraisemblablement à partir de l'acide pyruvique issu du catabolisme du glucose. La radioactivité importante de l'acide citrique laisse penser que, pour le moins, les premières réactions du cycle de Krebs se déroulent lors de l'imbibition. Néanmoins, étant donné son abondance relative dans la semence, avant l'expérience, sa radioactivité spécifique est faible. L'acide malique, assez marqué, apparaîtrait à la suite de réactions de β-carboxylation de l'acide phosphoénolpyruvique ([10]). L'acide succinique présente une radioactivité spécifique élevée et supérieure à celle de l'acide citrique. Il ne doit guère se former à partir de ce dernier. Sa synthèse pourrait s'effectuer par condensation de deux groupes acétyles provenant ici de la décarboxylation oxydative de l'acide pyruvique, mécanisme déjà décrit chez les Végétaux ([11]).

d. Fraction « cationique ». — La chromatographie bidimensionnelle suivie d'une autoradiographie montre que deux acides aminés sont fortement marqués : l'alanine (50 % au moins de la radioactivité totale

de la fraction) et l'acide glutamique (20 % environ). La synthèse de l'alanine s'explique facilement à partir de l'acide pyruvique [existence de réactions de transamination dès l'imbibition ([2])].

III. *Étude des substances insolubles.* — L'« insoluble » est soumis à l'action d'une β-amylase. Le maltose ainsi obtenu est dépourvu de radioactivité significative : le glucose absorbé n'a pas été incorporé dans l'amidon. Après cette opération, l'« insoluble » est traité par HCl 6 N à 100° pendant 10 h. Les acides aminés provenant de l'hydrolyse des protéines sont radioactifs. Il s'agit essentiellement de l'acide glutamique et de l'acide aspartique. Par contre, nous n'avons pas décelé d'activité dans l'alanine. Ces résultats tendent à prouver qu'une incorporation des acides aminés dans les protéines peut se manifester dès l'imbibition de la graine.

CONCLUSION. — Après 3 h d'imbibition *en milieu aéré*, les graines de Haricot sont capables d'absorber et d'utiliser de petites quantités de glucose. Cette substance peut s'engager dans la synthèse d'holosides (saccharose essentiellement). Elle donne lieu aussi à la formation rapide d'acides organiques, en particulier d'acide lactique, et d'acides aminés (alanine, acide glutamique). L'observation de quotients respiratoires voisins de 1 (1,05 après 3 h d'imbibition en milieu aéré) suggère que les phénomènes fermentaires aboutissant à un dégagement de CO_2 (fermentation alcoolique) doivent être peu importants. Enfin, étant donné la faible quantité de glucose introduite dans les tissus, on peut penser que les équilibres et les vitesses des réactions ne sont pas sensiblement perturbés et que les processus décrits ci-dessus correspondent au métabolisme habituel du glucose dans la semence de Haricot en imbibition.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) S. P. SPRAGG et E. W. YEMM, *J. Exp. Bot.*, 10, 1959, p. 409.
([2]) R. LINKO, *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, 2, A, n° 98, 1960.
([3]) E. GODLEWSKI, *Jahrb. f. wissen. Bot.*, 13, 1882, p. 491.
([4]) D. R. GODDARD et B. J. D. MEEUSE, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 1, 1950, p. 207.
([5]) E. A. COSSINS et E. R. TURNER, *J. Exp. Bot. G. B.*, 14, 1963, p. 290.
([6]) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1195.
([7]) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1817.
([8]) H. OPIK et E. W. SIMON, *J. Exp. Bot.*, 14, 1963, p. 299.
([9]) J. BOVE et R. RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376.
([10]) R. DUPÉRON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1488.
([11]) G. JOLCHINE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 337.

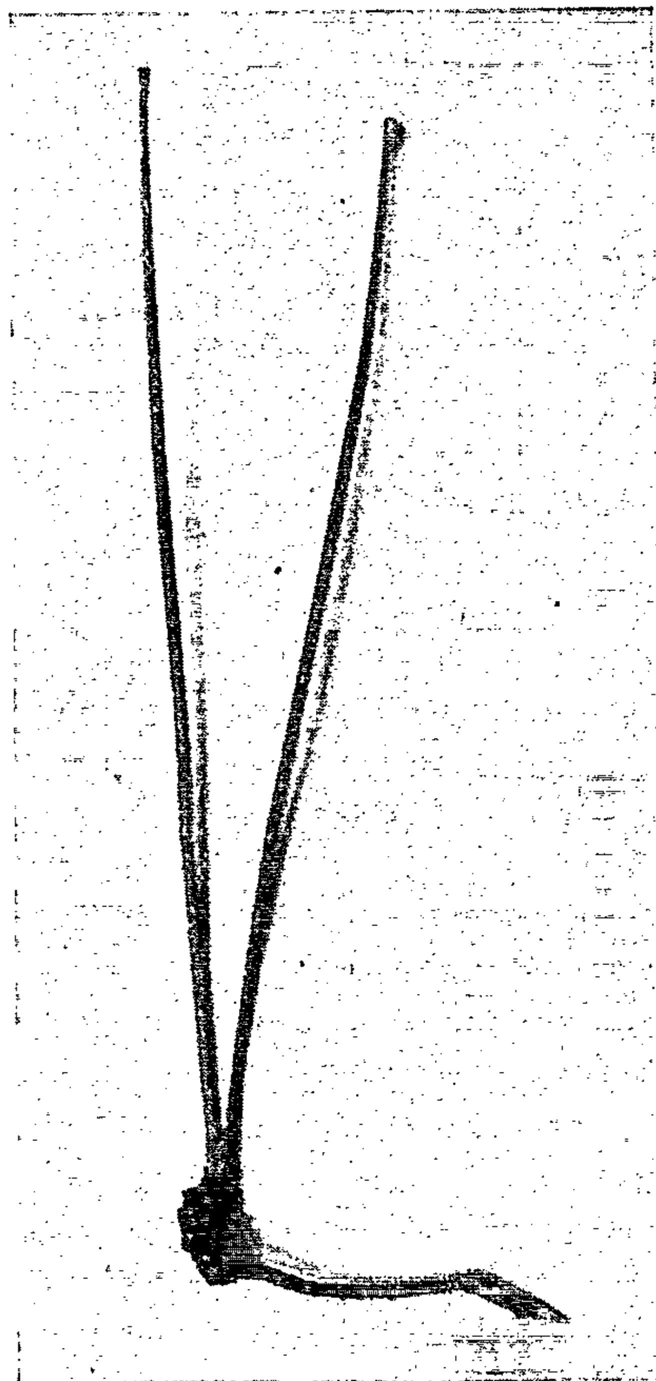
(*Laboratoire de Biologie végétale du Collège Scientifique Universitaire de Tours.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'enracinement de boutures de brachyblastes de Pin maritime.* Note (*) de M. **Roger David**, présentée par M. Roger Gautheret.

On a pu obtenir pour la première fois l'enracinement d'un brachyblaste de pin maritime grâce à une technique simple et en utilisant l'acide naphtalène acétique.

Nous avons obtenu en 1949 ([1]) la différenciation de méristèmes radiculaires sur des auxiblastes de Pin maritime. Ces méristèmes qui fonctionnent en donnant des racines — permettant ainsi le bouturage du rameau — se forment, non pas à partir de tissus anciens normaux mais de tissus néoformés à la suite d'un traumatisme (décortication annulaire préalable).

Plus récemment ([2]) nous avons pu faciliter la formation des ébauches radiculaires et par conséquent l'enracinement ultérieur de l'auxiblaste.



Bouture enracinée de brachyblaste de Pin maritime. L'extrémité des aiguilles a été coupée et remplacée par une petite quantité de lanoline contenant 0,5 % d'acide naphtalène acétique. Cette substance est transportée probablement à la base du brachyblaste où elle favorise la rhizogenèse. Une racine de 35 mm de longueur s'est différenciée à partir du tissu néoformé par la prolifération du cambium.

Dans ces deux techniques, les rameaux ne sont prélevés sur l'arbre qu'après la formation de tissus nouveaux, c'est-à-dire deux à trois mois après avoir interrompu la circulation dans le liber et l'écorce.

Mais nous avons en outre, montré (3) que des brachyblastes pourvus de leurs deux pseudophylles, séparés de l'arbre et placés dans des conditions convenables survivent et forment un cal à leur base.

Nous avons pu, cette fois, obtenir la différenciation de méristèmes radiculaires à la base de brachyblastes isolés. Ces méristèmes se sont différenciés dans les conditions suivantes.

Les rameaux ont été prélevés le 22 février 1964 sur des arbres de dix ans; les brachyblastes de ces rameaux s'étaient différenciés en 1963. L'extrémité des deux aiguilles était supprimée et remplacée par une petite quantité de lanoline contenant 0,5 % d'acide naphtalène acétique. A la base des brachyblastes on avait laissé une petite portion d'auxiblaste. Un tissu nouveau se forme sur ce « talon » par suite de la prolifération du cambium. La photographie ci-contre montre la formation d'une racine à partir du tissu néoformé.

Les boutures étaient placées en serre non chauffée et ombrée. Un système d'arrosage périodique maintenait une humidité constante sur les feuilles.

Ainsi, *lorsque certaines conditions se trouvent réalisées, des brachyblastes de Pinus pinaster séparés de l'arbre peuvent former des racines adventives.* Il est donc maintenant permis d'espérer qu'il sera possible après une mise au point de la technique, de disposer d'un moyen commode de multiplication végétative du Pin maritime en vue de sa sélection.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) R. David, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1045.

(2) R. David, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1175.

(3) R. David et J. Launay, *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 19 décembre 1963.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux*).

CYTOLOGIE. — *Observations, en microscopie électronique, sur la constitution de la thèque de quelques* Euglyphidæ (*Rhizopodes testacés*). Note (*) de M. **Michel Mercier**, Mlle **Monique Le Blanc**, MM. **Raymond Thomas** et **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'exploitation d'une technique récente de la microscopie électronique a permis de révéler de nombreux détails de la structure superficielle chez plusieurs groupes de Protistes testacés, en particulier. Cette technique, son intérêt et ses possibilités d'application ont été déjà exposés ([1]). Nous rappelons seulement qu'elle consiste en une double vaporisation sous vide, l'une de métaux lourds pour préombrage, l'autre de carbone, afin d'obtenir une mince pellicule, qui est soumise à l'observation.

Le présent travail apporte des résultats précis obtenus dans l'étude de la thèque des *Euglyphidæ* (Rhizopodes à test siliceux). La forme générale de la thèque, celle des diverses écailles et leur type d'imbrication, le pseudostome, etc. ont été observés en microscopie photonique, souvent avec difficultés ou seulement de manière partielle, puisque certains éléments sont à la limite de la visibilité, ou au-dessous. De nombreux détails restent donc inconnus. Si bien que, malgré les patients efforts de divers auteurs, nos connaissances sont encore partielles, insuffisantes ou même incertaines. La méthode des répliques examinées en microscopie électronique permet, au contraire, d'obtenir des images fidèles et très détaillées. Nous nous sommes surtout attachés à l'observation des particularités morphologiques utilisées comme critères de classification pour certains groupes, lesquelles étaient seulement jusqu'à présent accessibles à des spécialistes avertis, ou même n'étaient que soupçonnées ou inconnues. Notre étude a porté sur quatre genres, d'importance majeure parmi les *Euglyphidæ*, et apporte des faits nouveaux.

Chez le genre *Trinema*, les écailles qui couvrent la plus grande partie du corps cellulaire sont dimorphes ainsi que l'un de nous l'avait déjà décrit ([2]). En effet, de petites écailles elliptiques, situées du côté interne de la thèque (*fig.* 1), chevauchent la limite entre les grandes écailles circulaires, apparentes en totalité sur la face externe. La zone pseudostomienne s'invagine légèrement et son rebord est formé d'un ou deux cycles de petites écailles en forme d'épines de rosier, hérissées vers le pôle pseudostomien (*fig.* 2).

Le genre *Corythion* possède des écailles imbriquées, uniformes, disposées sans ordre sur la totalité du corps cellulaire. Leur observation exacte montre qu'elles ont la forme d'un rectangle dont les angles sont très arrondis (*fig.* 3). La zone pseudostomienne présente sensiblement les mêmes particularités que celles observées chez *Trinema*, de façon constante (*fig.* 4).

Chez le genre *Sphenoderia*, le pseudostome s'ouvre à l'extrémité d'un long col de nature silico-organique, dans lequel sont enchâssées des écailles très petites (*fig.* 5) en comparaison avec celles du corps (ainsi que l'avait décrit l'un de nous, sans preuves incontestables) ([3]). Les écailles constituant le reste de la thèque sont grandes et de forme elliptique à faible excentricité. Elles se recouvrent partiellement les unes les autres.

L'observation du genre *Euglypha* (*fig.* 6) montre la présence d'écailles, affectant toutes les formes intermédiaires entre les deux aspects extrêmes, elliptique et hexagonal, présentés à la figure 7. Elles se recouvrent partiellement depuis le pseudostome jusqu'au pôle opposé, à la manière des ardoises d'un toit. La zone pseudostomienne est toujours bordée d'une rangée d'écailles particulières, ornées de dents et de denticules, apicaux ou internes, de forme et de disposition à peu près constantes (*fig.* 8). La constance de cette ornementation évoque la possibilité d'un rôle passif qu'elle pourrait jouer dans la dilacération des proies par les pseudopodes ou dans la défense contre un prédateur intrusif.

Les caractères des écailles pseudostomiennes sont d'un usage constant dans l'étude systématique des Thécamibiens. Mais la connaissance précise que nous en avons désormais, grâce à la microscopie électronique, si elle confirme l'intérêt qu'il convient de leur porter, nous permet de les préciser en vue d'une utilisation taxonomique plus exacte, ou nouvelle. Dès lors, nous devons remarquer que la mise en évidence de tels caractères, qu'il convient de considérer comme d'importance capitale, s'éloigne considérablement des possibilités pratiques et usuelles de l'observation.

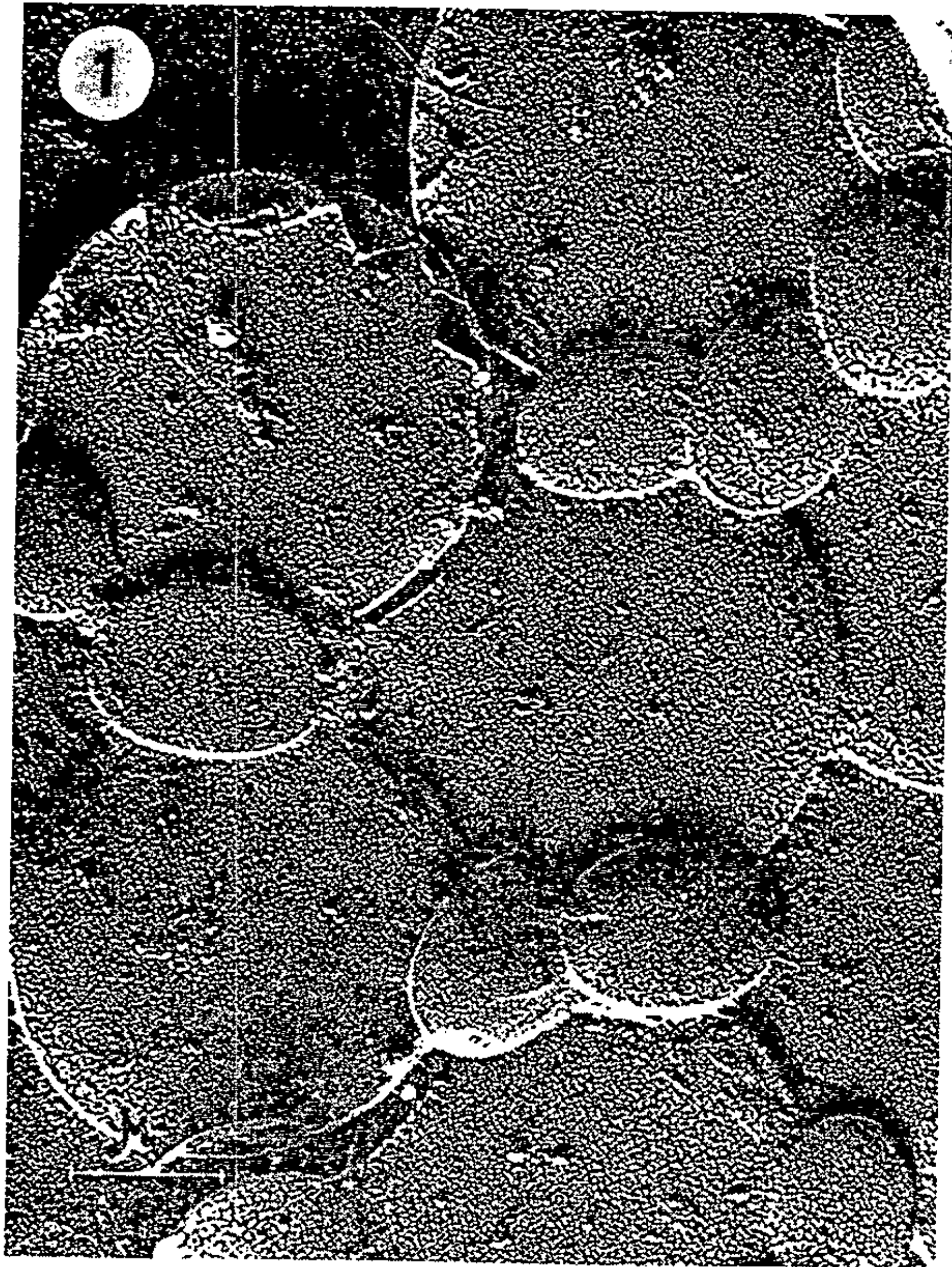
Plus généralement, il apparaît aujourd'hui que la mise en évidence de particularités ultramorphologiques doit retentir sur la taxonomie du groupe, en confirmant ou en infirmant certaines opinions mal assurées, et surtout en proposant aux exigences de la systématique des critères incontestables et indépendants de toute appréciation subjective.

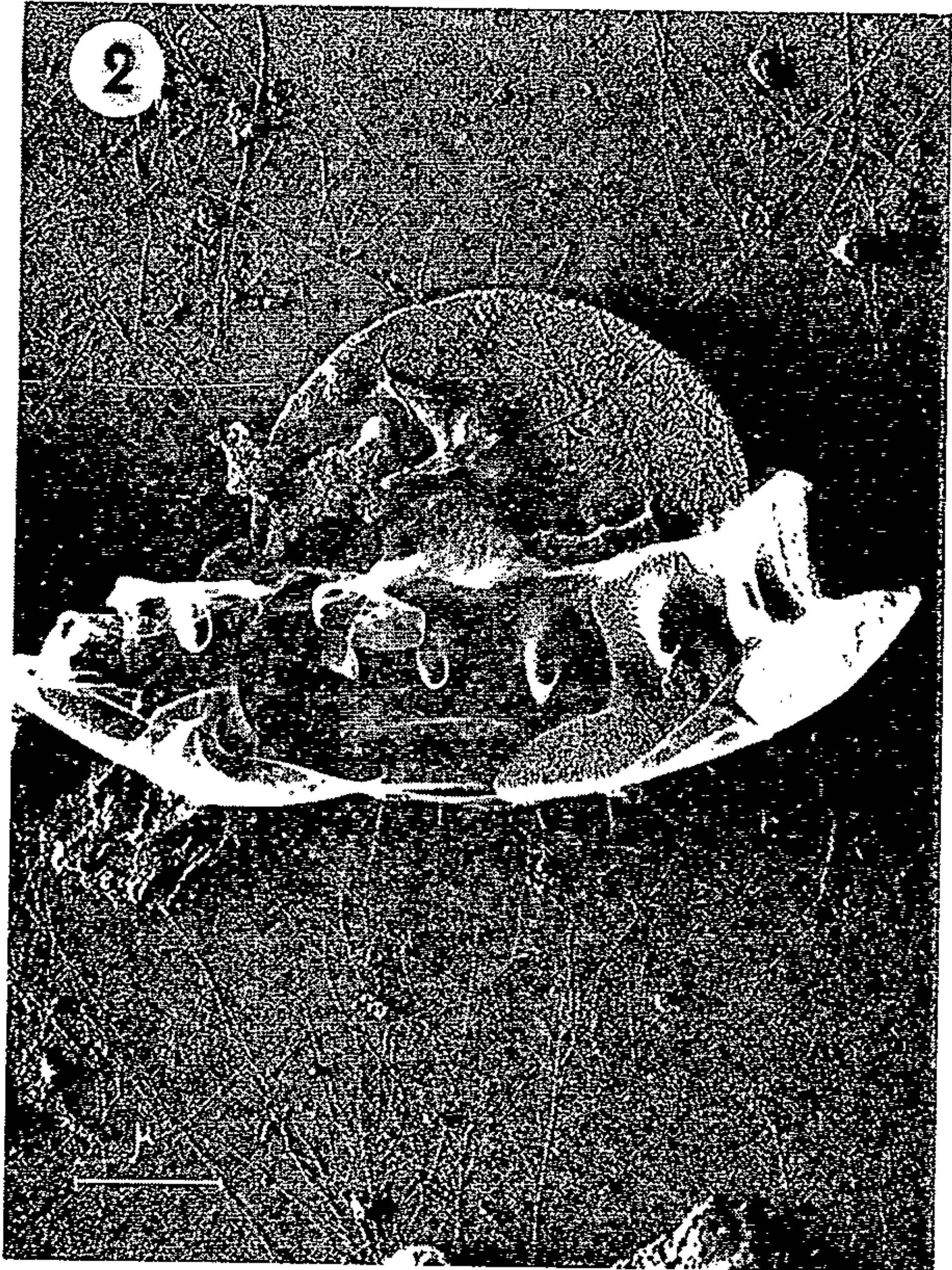
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fragment de thèque de *Trinema lineare* (face interne).
Fig. 2. — Fragment de pseudostome de *Trinema lineare*.
Fig. 3. — Écailles de la thèque de *Corythion dubium*.
Fig. 4. — Fragment de pseudostome de *Corythion dubium*.
Fig. 5. — Fragment de col de *Sphenoderia lenta*.
Fig. 6. — Thèque d'*Euglypha sp*.
Fig. 7. — Aspect des écailles elliptiques et hexagonales du genre *Euglypha*.
Fig. 8. — Écailles denticulées pseudostomiennes d'*Euglypha lævis*.

(*) Séance du 8 juin 1964.
([1]) R. CAMBAR, M. LE BLANC, M. MERCIER et R. THOMAS, *Comptes rendus*. 258, 1964, p. 3554.
([2]) R. THOMAS et R. HOVASSE, *Bull. Micr. appl.*, 11, 1962, p. 117-119.
([3]) R. THOMAS et L. GAUTHIER-LIÈVRE, *Bull. Soc. Hist. Nat.*, Afrique du Nord, 50, 1959, p. 204-221.

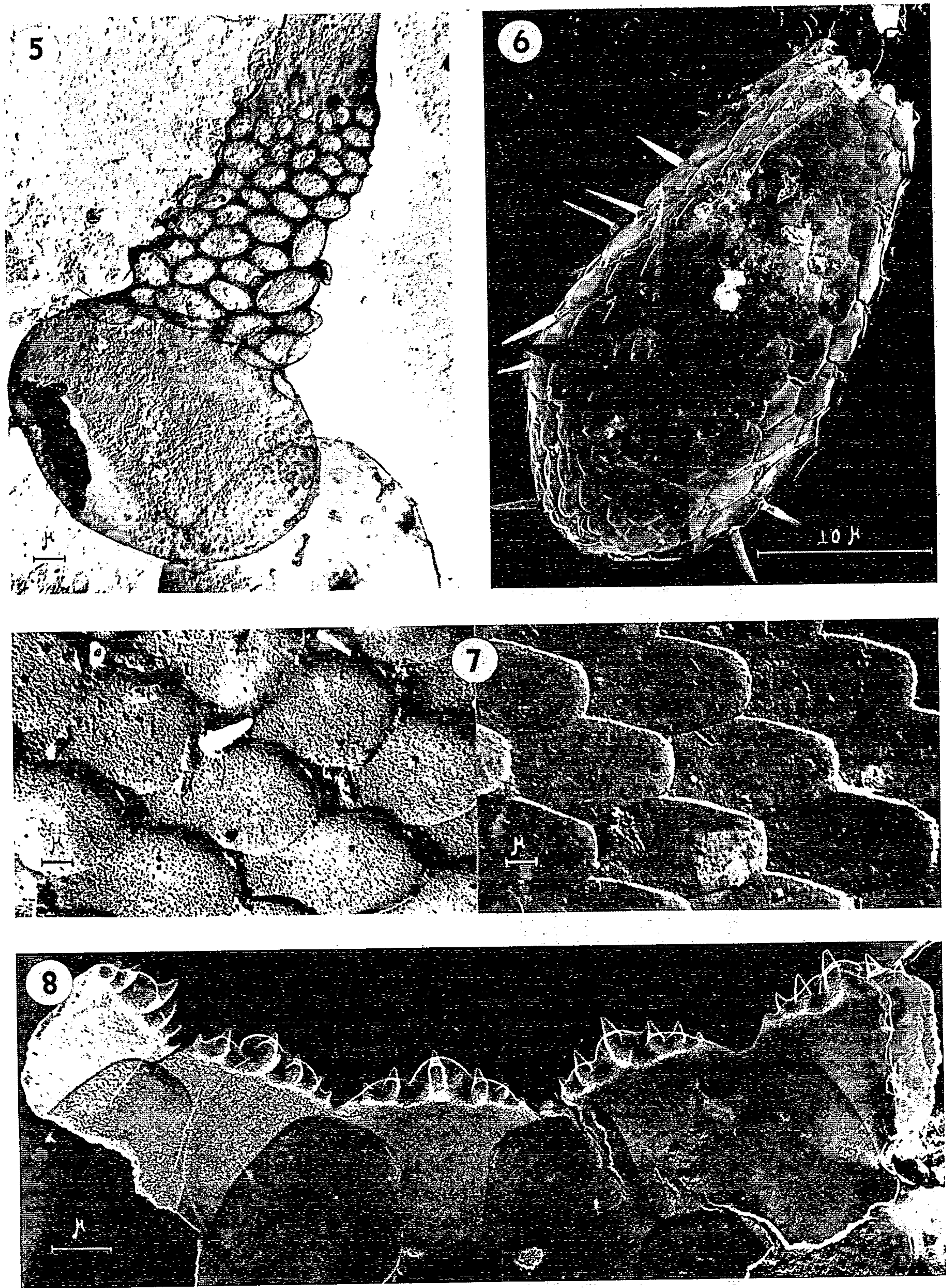
(Centre de Microscopie électronique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)








4


5
6
10 μ
μ
7
μ
μ
8
μ

EMBRYOLOGIE. — *Analyse des transformations des ptéridines de la peau au cours de la vie larvaire et à la métamorphose chez le Triton* Pleurodeles waltlii *Michah. Changements induits par l'action localisée d'implants de thyroxine-cholestérol.* Note (*) de M. **Joseph T. Bagnara**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans la peau des larves de *Pleurodeles waltlii*, une ptéridine inconnue, de fluorescence bleue (PB), disparaît brusquement pendant les stades de la métamorphose. Il est possible de la faire disparaître plus tôt dans des régions localisées par l'implantation sous-cutanée de petis comprimés (*pellet*) de thyroxine-cholestérol.

Il a été démontré au cours d'études antérieures sur une cinquantaine d'espèces d'Amphibiens, que les ptéridines de la peau subissent des transformations au moment de la métamorphose [1]. Chez les Salamandridés, la disparition de certaines ptéridines à la métamorphose est d'un intérêt particulier. Le problème se pose alors de savoir si ces changements du métabolisme des ptéridines sont une conséquence indirecte de la métamorphose, ou bien s'ils sont le résultat de l'action directe de la thyroxine, soit sur la peau, soit sur le métabolisme des ptéridines lui-même.

Dans le but d'étudier ce problème, nous avons réalisé une métamorphose locale d'une petite surface de la peau, suivant la technique d'implantation sous-cutanée de petits comprimés de 0,5 mm environ de diamètre (*pellet*) de thyroxine-cholestérol (Kollros et Kaltenbach, 1952) [2].

Les expériences suivantes ont été effectuées sur des larves de *Pleurodeles waltlii* (stades 54 et 55 *a*) [3]. Des comprimés [4] contenant 20 % de D et L thyroxine et 80 % de cholestérol sont introduites sous la peau, au niveau de surfaces choisies à la base de la nageoire dorsale.

A titre de contrôle, des implants de cholestérol pur sont introduits de façon identique chez des larves témoins. La région dorsale des larves entre les membres antérieurs et les membres postérieurs est divisée d'avant en arrière en cinq parties arbitraires : 1, 2, 3, 4, 5. L'implantation des comprimés de thyroxine-cholestérol est réalisée dans chacune des cinq régions. Ces régions sont comparées entre elles, ainsi qu'avec les régions témoins où le cholestérol pur est implanté.

Environ cinq jours après l'implantation du comprimé de thyroxine-cholestérol, on peut observer une légère réduction du haut de la nageoire dorsale dans la région de l'implant. Durant les cinq jours suivants, la résorption de la nageoire dorsale devient plus marquée, la peau immédiatement sus-jacente à l'implant de thyroxine-cholestérol montre les manifestations de la mue. Puis, les signes de la métamorphose s'étendent à la larve entière. Aucun signe de métamorphose, soit localisée, soit générale, n'apparaît chez les larves témoins contenant un implant de cholestérol pur.

Pour étudier les modifications des ptéridines, de petits morceaux de peau, correspondant aux régions 1 à 5, furent prélevés et écrasés directement [5] sur le chromatogramme (papier Whatman n° 1). Les systèmes suivants furent choisis : alcool propylique-ammoniaque 1 % (2:1) et alcool butylique-acide acétique-eau (4:1:1).

La figure 1 représente le schéma d'un chromatogramme typique (alcool propylique-ammoniaque). Les larves de Pleurodèle, comme il a déjà été observé [1] contiennent les ptéridines suivantes : 2-amino-4-hydroxyptéridine AHP); sépiaptérine (SP); 2-amino-4-hydroxyptéridine-6-carboxylique (AHP-6-COOH); isoxanthoptérine (IX); Hynobius bleue (HP), et une ptéridine bleue inconnue de R_f élevé, que nous avons appelée arbitrairement Pleurodèle Bleu (PB). Ce dernier composé est une ptéridine qui s'est révélée d'un intérêt particulier au cours de cette étude. Pendant le développement normal, PB apparaît pour la première fois au stade 41, et augmente quantitativement jusqu'au stade 53, où elle présente une concentration maximale. Entre les stades 55 *b* et 55 *c* (métamorphose) elle disparaît brusquement.

Ainsi pendant le développement normal PB apparaît plus tardivement que les autres ptéridines de la peau et disparaît plus tôt que celles-ci (*fig.* 1 A). Dans la figure B, la peau des régions 1, 2, 4 et 5 contient de grandes quantités de PB; par contre, dans la région 3, beaucoup moins de PB est observable. La position 3 correspond au lieu d'implantation du comprimé de thyroxine-cholestérol. La diminution de la teneur en PB correspond exactement à la résorption locale de la nageoire dorsale. Des résultats similaires, réduction de teneur en PB et résorption de la nageoire, ont lieu lorsque l'implantation du comprimé de thyroxine est faite dans chacune des autres régions. Chez les larves témoins implantées avec du cholestérol pur, il n'y a pas de diminution de la teneur en PB dans la région d'implantation.

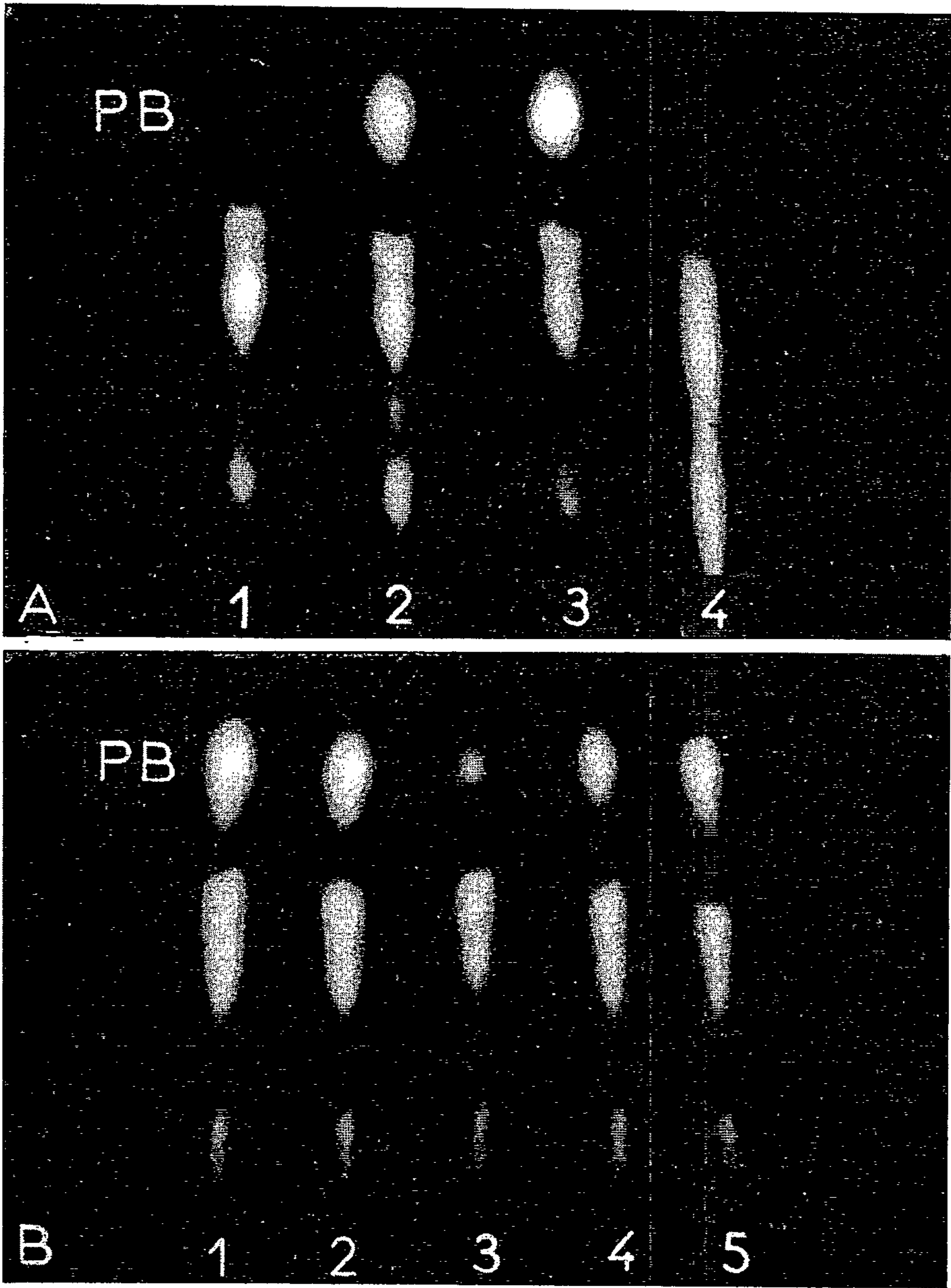
On peut conclure que la disparition de PB au stade 55 *c* ne dépend pas indirectement des processus de la métamorphose mais qu'elle résulte directement de l'action de l'hormone thyroïdienne sur la peau.

Explication de la planche.

Chromatographie dans le système Propanol-1 % NH_3 (2 : 1)
de fragments de peau écrasée chez *Pleurodeles waltlii.*

A. Démonstration de la présence de ptéridines PB au cours de la vie larvaire. (1), apparition discrète de PB au stade 41; (2) et (3), développement du PB aux stades 53 et 54-55 *a*; (4), disparition du PB au stade 56 lorsque la métamorphose est achevée.

B. Chromatographie des cinq fragments de peau chez une larve au stade 54. L'implantation d'un comprimé de thyroxine-cholestérol a été faite en position 3. Remarquer la réduction marquée de PB au niveau du lieu d'implantation.


PB
A
1
2
3
4
PB
B
1
2
3
4
5

Il reste à savoir si l'effet local de la thyroxine est dû à une modification de la peau, laquelle ne pourrait plus effectuer la synthèse de cette ptéridine ou bien si l'hormone agit directement sur des enzymes du métabolisme des ptéridines.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) J. T. BAGNARA et M. OBIKA (sous presse).

(2) J. J. KOLLROS et J. C. KALTENBACH, *Physiol. Zool.*, 25, 1952, p. 163-172.

(3) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. France* et *Belgique*, 91, 1957, p. 97-114.

(4) Les implants (*pellets*) de thyroxine-cholestérol m'ont été fournis par le laboratoire de J. C. Kaltenbach.

(5) M. OBIKA, *Dev. Biol.*, 6, 1963, p. 99-112.

(*Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris* et *Fulbright Research Scholar, Department of Zoology, University of Arizona-Tucson, États-Unis.*)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution de greffes hétéroplastiques de paroi du corps réalisées, chez les Lombriciens, entre animaux de même genre mais d'espèces différentes. Recherches sur le genre* Lumbricus. Note (*) de Mlle **Françoise Izoard**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous avons effectué, chez quelques Lombriciens, des greffes de paroi du corps. Toutes les combinaisons hétéroplastiques possibles entre *Lumbricus terrestris*, *L. rubellus* et *L. castaneus* ont été réalisées. Dans tous les cas, les greffes prennent et se maintiennent. Le tissu de raccord (épiderme, musculature pariétale) est édifié, dans un bouchon cicatriciel provisoire, à partir d'éléments provenant et du greffon et du porte-greffe.

Nous avons étudié l'évolution de greffes hétéroplastiques de paroi du corps chez quelques Lombriciens. Les recherches présentes ont porté sur des animaux du genre *Lumbricus*, provenant tous de la même région : *L. terrestris* Linneo-Muller 1774, *L. rubellus* Hoffmstr. et *L. castaneus* (Sav.).

1. Technique opératoire. — Le greffon, de forme à peu près carrée, est prélevé dans la région dorsale de l'animal donneur, trois segments en arrière du dernier segment clitellaire. Il s'étend longitudinalement sur cinq segments et son épaisseur est celle de la paroi du corps : épiderme, musculature pariétale et somatopleure. Nous le transportons sur le ver-hôte auquel nous avons enlevé un fragment de même situation et de mêmes dimensions et le fixons à l'aide de points de suture en fil d'argent. Habituellement, nous avons fait coïncider l'axe antéro-postérieur du greffon avec celui du porte-greffe; il nous est arrivé aussi de les inverser, sans que cela apporte aucune modification dans nos résultats.

Nous avons réalisé, entre les trois espèces du genre *Lumbricus*, toutes les combinaisons hétéroplastiques possibles, ce qui nous donne un total de six types d'opérations ([1]) :

$$\frac{\text{L. cast.}}{\text{L. rub.}} \text{ et } \frac{\text{L. rub.}}{\text{L. cast.}}; \quad \frac{\text{L. cast.}}{\text{L. ter.}} \text{ et } \frac{\text{L. ter.}}{\text{L. cast.}}; \quad \frac{\text{L. rub.}}{\text{L. ter.}} \text{ et } \frac{\text{L. ter.}}{\text{L. rub.}}.$$

Nous avons également effectué les homogreffes correspondantes.

La plus grande partie des expériences a été faite entre individus adultes, tous deux immatures. Dans un certain nombre de cas toutefois, l'un des vers ou les deux présentaient un clitellum bien développé.

2. Résultats. — Les animaux opérés ont été étudiés à des stades s'échelonnant régulièrement entre 1 h et 5 mois après l'opération. Dans tous les cas, l'évolution est la même. On observe cependant des variations chronologiques, qui dépendent non de la combinaison, mais de l'individu. Nous donnons ici des résultats moyens.

A. Étude du greffon. — Dès la transplantation, des cœlomocytes venus du receveur se groupent sous le greffon en une mince couche qui paraît

l'isoler de son hôte. Cet aspect est fugace (quelques heures à 2 ou 3 jours suivant les animaux) et se retrouve dans les homogreffes.

Sauf en bordure, le transplant conserve sa structure normale. On observe seulement la dégénérescence, suivie de phagocytose, des fibrilles musculaires lésées durant le transport et un épaississement fréquent, mais non constant, du tissu conjonctif.

Huit jours après l'opération, le greffon est entièrement vascularisé et innervé.

Malgré une réaction passagère de défense, le morceau étranger de paroi du corps est donc parfaitement toléré par son hôte. La greffe prend et se maintient, quels que soient le type de combinaison, l'âge relatif des animaux en présence, l'épaisseur (parfois très différente) des tissus en contact.

B. Cicatrisation des plaies bordant le greffon. — Nos observations nous conduisent à reconnaître deux grandes étapes :

— la fermeture de la blessure par des processus qui se révèlent, par la suite, simplement provisoires;

— la régénération de la paroi du corps, période au cours de laquelle se reconstituent les structures normales.

1° *Fermeture de la plaie.* — Très vite, avant même la fin de l'opération, de nombreuses cellules affluent vers la plaie où elles vont édifier un bouchon cicatriciel. Ce sont principalement des cœlomocytes, certains en division mitotique. Les cœlomocytes libres dans le cœlome arrivent les premiers, bientôt suivis de ceux qui se détachent de la somatopleure et de la splanchnopleure. D'autres éléments sont entraînés, tels que fragments de néphridies, fibrilles musculaires cassées, débris de vaisseaux sanguins; ils ont seulement un rôle passif dans le colmatage de la blessure et sont ensuite phagocytés.

Au fur et à mesure de leur arrivée, les cœlomocytes s'allongent considérablement; des filaments chromophiles, souvent plissés, apparaissent en même temps. L'ensemble du bouchon prend, peu à peu, un aspect fibrillaire; cette transformation est progressive, de l'extérieur vers l'intérieur de l'animal.

Six heures après l'opération, le tissu cicatriciel obture complètement la plaie et s'ancre solidement, de chaque côté, en s'insinuant sous l'épiderme. Il paraît formé de deux couches :

— une couche externe où les « fibres cicatricielles » (cœlomocytes étirés et filaments) sont disposées parallèlement à la paroi;

— une couche interne où les « fibres cicatricielles » sont disposées dans deux plans, perpendiculaires au précédent et parallèles, l'un à l'axe antéro-postérieur du ver, l'autre à son axe dorso-ventral.

2° *Régénération de la paroi du corps.* — Le tissu cicatriciel est un véritable organe temporaire qui régresse tandis que s'édifie la paroi de raccord : épiderme et musculature pariétale.

— *Épiderme.* — Les épidermes bordant la plaie se dédifférencient et glissent l'un vers l'autre, s'étalant au-dessus du tissu cicatriciel. Seize heures après l'opération, ce dernier est entièrement protégé par un épiderme formé d'une couche unique de cellules, jointives en surface mais habituellement séparées les unes des autres dans le plan profond.

Chez les opérés de 1 jour, les cuticules anciennes se sont rejointes. On observe, dans les heures qui suivent, la migration de cellules basales indifférenciées à partir du greffon et du porte-greffe et la multiplication mitotique des éléments en place. Progressivement, l'épiderme cicatriciel prend son aspect normal; mais il faut attendre quatre semaines environ pour que la basale soit entièrement constituée et les cellules glandulaires différenciées.

— *Musculature longitudinale.* — De 1 à 2 jours après l'opération, on remarque une activation de noyaux de la musculature longitudinale du greffon et du porte-greffe, principalement dans les fibres situées en bordure de la plaie. Ces noyaux musculaires, reconnaissables à leur fond nucléoplasmique très clair, acquièrent une grande taille et un très gros nucléole. Ils migrent vers le tissu cicatriciel où ils se disposent irrégulièrement, et non en une couche unique comme ils le font au cours de l'organogenèse (F. Izoard, 1958); avant ou après leur déplacement, ils se multiplient par amitose. La migration, qui débute généralement au cours de la deuxième journée, atteint son intensité maximale vers une semaine.

Autour des noyaux immigrés (et donc de façon désordonnée), s'édifient dès le 3e jour des myofibrilles contractiles dont le nombre et le volume augmentent rapidement. Chez les opérés de 1 mois, l'épaisseur de la couche reconstituée est normale.

Au cours de sa formation, la musculature est pénétrée de toutes parts par une trame de tissu conjonctif. Mais cette trame est irrégulière; même au stade de 5 mois après l'opération les fibrilles ne présentent pas, en coupe transversale, la disposition pennée typique des Lombrics.

— *Musculature circulaire.* — Elle s'organise plus rapidement. Dans les plaies étroites, le raccord entre les parties anciennes est fait dès le sixième jour : certaines des myofibrilles en bordure s'allongent et se rejoignent à travers le tissu cicatriciel. Mais on observe aussi, dans ce tissu, l'édification de fibrilles nouvelles autour de noyaux activés et immigrés, provenant et du porte-greffe et du greffon.

Conclusion. — Des observations faites, il ressort que les hétérogreffes de paroi du corps, réalisées entre des *Lumbricus* d'espèces différentes et provenant de la même région, prennent et se maintiennent. Or ces greffes ont été effectuées sur des adultes, parfois sexuellement mûrs. « Leypoldt, dès 1911, décrivait les processus de dégénérescence suivant inéluctablement, chez les Lombriciens, la transplantation de genre à genre et même d'espèce à espèce » (May, 1952). Des recherches anatomiques et caryologiques

récentes entreprises par Omodeo (1956) l'ont amené à réviser la systématique des Lombriciens. Le genre *Lumbricus* ($n = 18$) est très homogène ; les trois espèces sur lesquelles nous avons expérimenté (*L. terrestris*, *L. rubellus* et *L. castaneus*) ne diffèrent guère que par la position du clitellum et par la taille. Ne pourrait-on pas associer, dans le cas étudié, la survie du greffon d'espèce à espèce à une parenté zoologique très étroite ? Nous essayerons, dans une prochaine Note, de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) Pour simplifier, nous écrivons les combinaisons sous forme de fractions, la partie au-dessus du trait désignant le greffon et l'autre, le porte-greffe. F. IZOARD, *Comptes rendus*, 246, 1968, p. 1598; R. M. MAY, *La greffe*, Paris, N. R. F., 1952; P. OMODEO, *Arch. Zool. It.*, 41, 1956, p. 129-212.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux et Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Transmission des pressions acoustiques dans les rampes de la cochlée.* Note (*) de MM. **Michel Burgeat**, **René Lehmann** et Mme **Colette Burgeat-Menguy**, transmise par M. Gaston Cordier.

Une étude de la transmission de la pression acoustique dans les rampes de la cochlée a été faite sur 21 animaux (14 Cobayes et 7 Mériones).

L'émission sonore est réalisée à l'aide d'un générateur basse fréquence alimentant un haut-parleur du type chambre de compression. Le son est dirigé jusqu'au conduit auditif externe à l'aide d'un tuyau en matière plastique de 10 mm de diamètre et de 5 ou 10 cm de longueur (nous n'avons pas noté de variations importantes de phase ni d'amplitude entre ces deux types de sonde). L'extrémité de la sonde pénètre dans les orifices pratiqués dans les rampes cochléaires.

Étant donné les caractéristiques acoustiques des sondes utilisées, il n'a pas été possible d'étudier la propagation de sons de fréquence supérieure à 1600 Hz. Cette étude n'a donc été effectuée que pour des fréquences de l'ordre de 400 Hz.

L'enregistrement est fait avec des microphones électrostatiques Bruel et Kjaer mis en place à l'aide du micromanipulateur Horsley-Clarke sous contrôle visuel, grâce à une loupe binoculaire. L'image oscilloscopique est ensuite enregistrée photographiquement.

A l'aide de ce dispositif, il est possible d'étudier dans chacune des rampes vestibulaire et tympanique l'amplitude des sons propagés dans la cochlée, selon la voie de transmission habituelle, normale ou pathologique.

1. *Preuve de l'origine cochléaire des sons enregistrés.* — *a.* Le retrait de la sonde de l'orifice cochléaire au cours de l'émission sonore annule complètement le signal, même lorsque l'extrémité de la sonde est maintenue à l'intérieur de la bulle.

b. La rupture de la chaîne ossiculaire annule, de la même façon, la propagation sonore dans la cochlée. Dans ce cas, une augmentation de l'intensité sonore permet d'enregistrer un signal dont l'amplitude ne change pas lors du retrait de la sonde. Ce n'est que pour des intensités supérieures à 80 dB (au-dessus de 2.10^{-5} Pascal) au niveau du tympan que la transmission commence à se faire directement à travers les parois de la sonde.

2. *Preuve de la propagation liquidienne intracochléaire.* — La sonde acoustique étant en place au niveau de la rampe vestibulaire du troisième tour, l'aspiration du liquide périlymphatique au niveau du deuxième tour annule complètement la réponse. Celle-ci réapparaît avec une amplitude égale lorsqu'on injecte du sérum par l'orifice d'aspiration.

3. *Propagation acoustique dans les différents tours de spire de la cochlée.* — Les caractéristiques des enregistrements effectués au niveau des rampes vestibulaire et tympanique du premier tour sont applicables aux autres tours de spire de la cochlée. En effet, trois orifices étant pratiqués au niveau de la rampe vestibulaire des premier, deuxième et troisième tours de spire, les mesures de l'amplitude des pressions sonores aux fréquences 400, 800 et 1600 Hz, enregistrées dans chaque tour, sont sensiblement identiques pour chaque fréquence. Il n'a été constaté que 6 dB de variation d'amplitude au plus, due en majeure partie aux difficultés de mise en place de la sonde d'enregistrement (*fig.* 1).

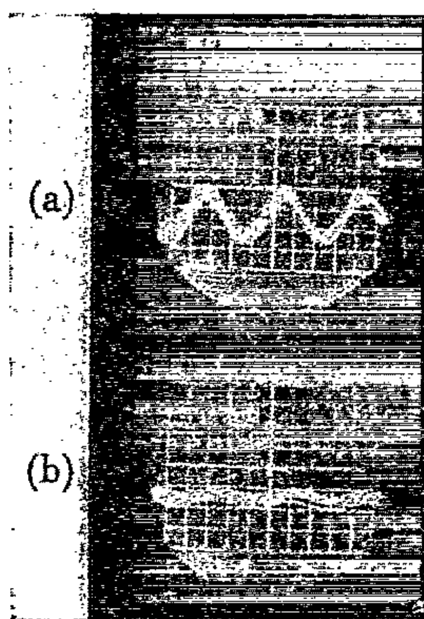


Fig. 1. — Amplitude des pressions acoustiques mesurées dans les rampes vestibulaire (*a*) et tympanique (*b*).

4. *Étude comparative de la transmission acoustique dans les rampes vestibulaire et tympanique, la chaîne des osselets étant intacte.* — La sonde étant déplacée successivement d'une rampe à l'autre, l'enregistrement photographique des pressions acoustiques permet de comparer, après plusieurs mesures, la transmission acoustique d'un son donné, dans les deux rampes.

Dans ces conditions, l'étude comparative de la pression acoustique relative aux sons graves (400 Hz) dans les deux rampes, a permis de constater que :

a. La pression sonore enregistrée dans la rampe vestibulaire est une fonction linéaire de la pression sonore à la sortie du tuyau acoustique, donc à la pression sur le tympan, dans les limites correspondant à une dynamique de 30 dB dans un domaine de niveaux inférieurs à 100 dB. Ceci permet d'envisager que la transmission ossiculaire semble être linéaire dans les limites étudiées.

b. Il a en outre été possible de vérifier que la pression, dans la rampe tympanique, est d'environ 20 dB plus faible que celle dans la rampe vestibulaire (*fig.* 2).

5. *Transmission de la pression acoustique de la rampe vestibulaire à la rampe tympanique.* — Dans les conditions normales, la pression acoustique existant dans la rampe tympanique doit très vraisemblablement provenir de la rampe vestibulaire, comme le prouve sa disparition lorsqu'on supprime toute pression acoustique dans cette dernière.

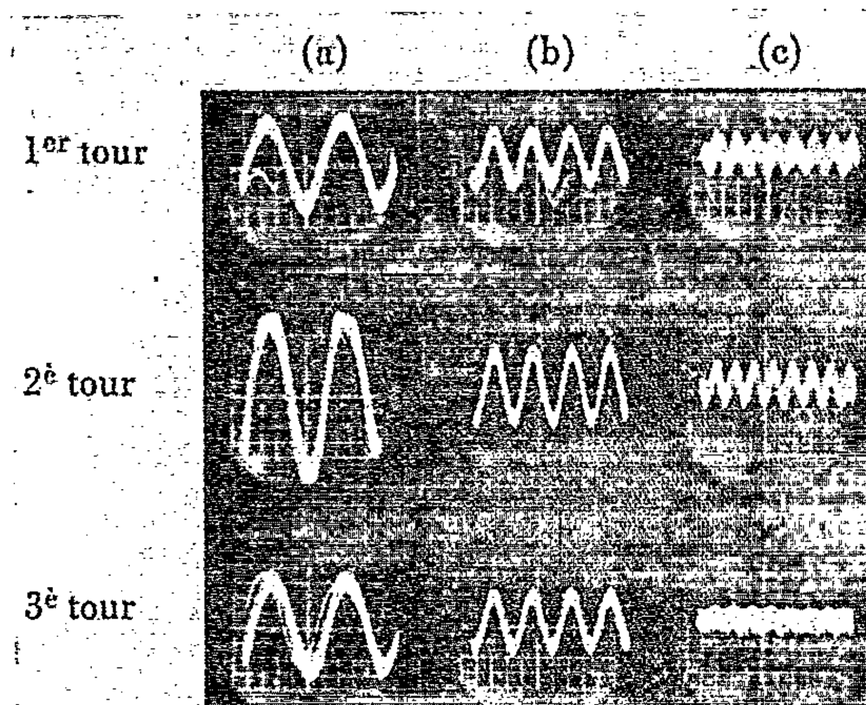


Fig. 2. — Comparaison des pressions acoustiques mesurées dans les trois premiers tours de spires : (*a*) 400 Hz; (*b*) 800 Hz; (*c*) 1600 Hz.

La transmission doit se faire à travers la rampe médiane (canal cochléaire) avec une déperdition d'environ 20 dB et, semble-t-il, un certain décalage de phase. Dans ce cas, en effet, la pression acoustique doit passer d'un milieu 1 (RV) à un milieu 3 (RT) identique, en traversant un milieu 2 (RM) dont l'impédance acoustique est différente de celle des milieux 1 et 3.

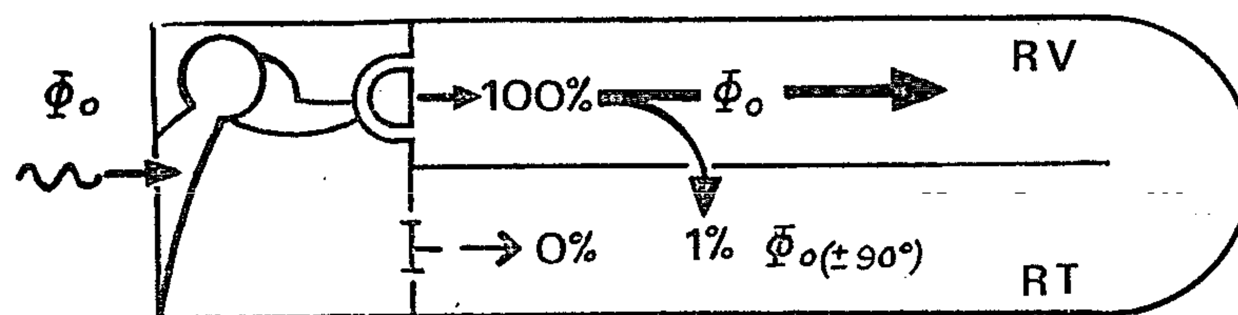


Fig. 3. — Représentation schématique de la propagation acoustique dans les rampes.

Cette succession d'impédances acoustiques différentes a pour conséquence d'engendrer une forte atténuation de l'intensité acoustique transmise du milieu 1 au milieu 3. Cette perte de 20 dB peut être attribuée à une réflexion très importante (coefficient 0,9 environ) qui équivaudrait pratiquement à une réflexion totale. Toutefois, selon Legouix, on ne peut exclure la possibilité d'une certaine absorption par les structures cochléaires (*fig.* 3).

(*) Séance du 1er juin 1964.

(*Laboratoire d'oto-neurologie Expérimentale,*
Faculté de Médecine, 45, *rue des Saints-Pères, Paris,* 6e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Dosage de l'hormone stimulant l'interstitielle (ICSH) dans le sang par la méthode de l'acide ascorbique ovarien.* Note (*) de

M. **Jean Pelletier**, présentée par M. Robert Courrier.

Ellington, Contopoulos et Clegg (¹) ont montré que la concentration en hormone folliculostimulante (FSH) et en hormone stimulant l'interstitielle (ICSH) était plus élevée dans le sang prélevé au niveau du sinus caverneux hypophysaire, chez le Bélier castré, que dans le sang prélevé dans la jugulaire.

A l'aide de la méthode de dosage de Parlow [(²) à (⁴)], beaucoup plus sensible que celle de Simpson (⁵) employée par ces auteurs, nous avons tenté d'évaluer la décharge de ICSH chez l'animal normal.

A partir du sang d'espèces variées (ovins, bovins ou rats) des échantillons de plasmas ou de sérums ont été éprouvés, soit frais, soit lyophilisés.

L'injection de plasma de Bélier, prélevé au niveau du sinus caverneux hypophysaire, produit une diminution de l'acide ascorbique ovarien qui est fonction de la dose administrée (*fig.* 1). La droite de régression possède le même coefficient, — 9,43, que celui trouvé pour l'hormone purifiée LH-NIH-S1, — 9,27 (⁴).

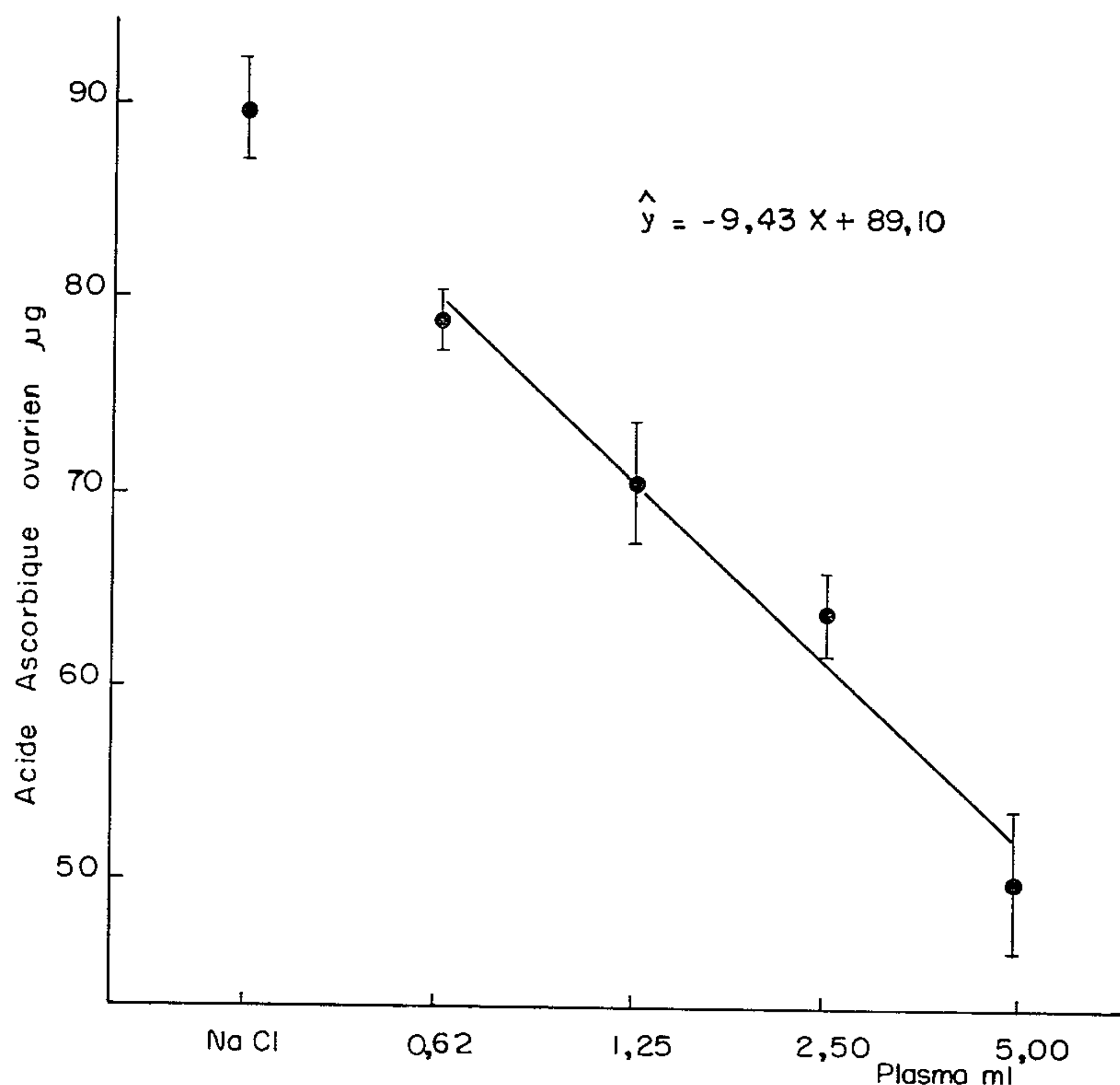


Fig. 1. — Diminution de l'acide ascorbique ovarien en fonction du volume de plasma de Bélier injecté (moyenne ± Sm; 14 animaux récepteurs par lot.)

Toutefois, la signification de ce résultat est apparue incertaine, lorsqu'il est devenu évident que le sang obtenu à partir de la jugulaire était lui aussi actif vis-à-vis de l'acide ascorbique ovarien. Il a été alors procédé à une comparaison des plasmas prélevés, soit au niveau du sinus caverneux, soit au niveau de la jugulaire chez des animaux normaux, avec du plasma de brebis hypophysectomisées.

La figure 2 indique que, dans ces trois cas, on obtient une brutale diminution de l'acide ascorbique ovarien, hautement significative dès la dose la plus faible. Le plasma frais de Rat et le sérum lyophilisé de Bovin ont montré une action identique (tableau I).

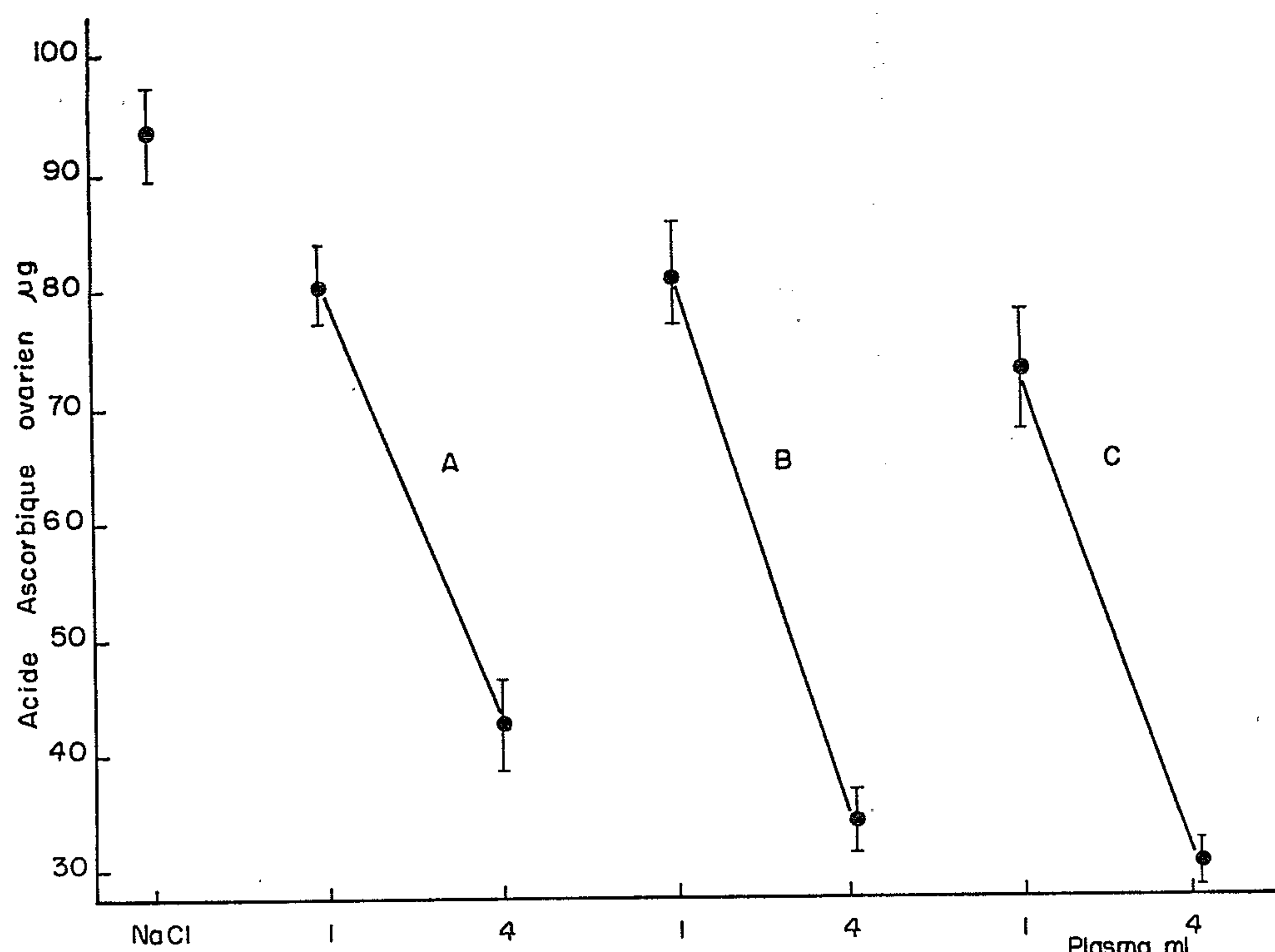


Fig. 2. — Influence de différents plasmas sur la quantité d'acide ascorbique ovarien (moyenne ± Sm; 7 animaux récepteurs par lot).

A, plasma du sinus caverneux de Bélier (4 animaux donneurs);
B, plasma de jugulaire de Bélier (4 animaux donneurs);
C, plasma de jugulaire de Brebis hypophysectomisées (3 animaux donneurs.)

En conséquence, l'estimation de ICSH plasmatique ne peut être effectuée par la méthode de diminution de l'acide ascorbique ovarien chez la Ratte normale. Cette conclusion nous oblige à mettre en doute de nombreux résultats [(6) à (10)].

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette action du plasma : soit une influence directe non spécifique sur l'acide ascor-

TABLEAU I.

Influence de l'injection de plasma de Rat ou de sérum de Vache sur l'acide ascorbique ovarien de rattes préalablement traitées par PMSG et HCG.

Donneur	Produit injecté.	Doses (ml).	Acide ascorbique ovarien ± Sm ([a]) (μg).
Rat Wistar..........	Solution NaCl 9 °/₀₀	1	81,8 ± 3,3
	Plasma frais	1	67,8 ± 1,5 (**)
		4	55,5 ± 3,7 (**)
Vache Normande....	Solution NaCl 9 °/₀₀	1	98,6 ± 2,6
	Sérum lyophilisé	1	79,9 ± 7,1 (*)
		4	70,4 ± 1,3 (**)

([a]) Acide ascorbique ovarien ajusté par covariance au poids ovarien moyen.
(*) Différence avec le contrôle NaCl significative ($P < 0,05$).
(**) Différence avec le contrôle NaCl hautement significative ($P < 0,01$).

bique ovarien, soit une action indirecte par décharge hormonale de la propre hypophyse des rattes réceptrices. Des expériences préliminaires nous ont montré effectivement que la voie indirecte, au travers de l'hypophyse, était certainement impliquée. Les développements de cette étude feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) E. F. ELLINGTON, A. N. CONTOPOULOS et M. T. CLEGG, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 110, 1962, p. 704.
(2) A. F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
(3) A. F. PARLOW, in *Human Pituitary Gonadotrophins*, C. C. Thomas, Springfield, 1961, p. 300.
(4) J. PELLETIER, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 307.
(5) M. E. SIMPSON, C. H. LI et H. M. EVANS, *Endocrinology*, 30, 1942, p. 977.
(6) A. F. PARLOW, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 102.
(7) A. F. PARLOW, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 489.
(8) E. M. BOGDANOVE, A. F. PARLOW, J. N. BOGDANOVE, INDRA BHARGAVA et E. V. CRABILL, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 114.
(9) D. V. RAMIREZ et S. M. MC CANN, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 452.
(10) D. V. RAMIREZ et S. M. MC CANN, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 814.

(*Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Une formation endocrine nouvelle de la tête des Diploures campodéidés.* Note (*) de M. **Camille Bareth**, transmise par M. Albert Vandel.

Par son aspect et ses modifications cycliques en fonction de l'intermue, cette glande endocrine paire, située latéro-tergalement dans la région postérieure de la tête représente très probablement la glande de mue.

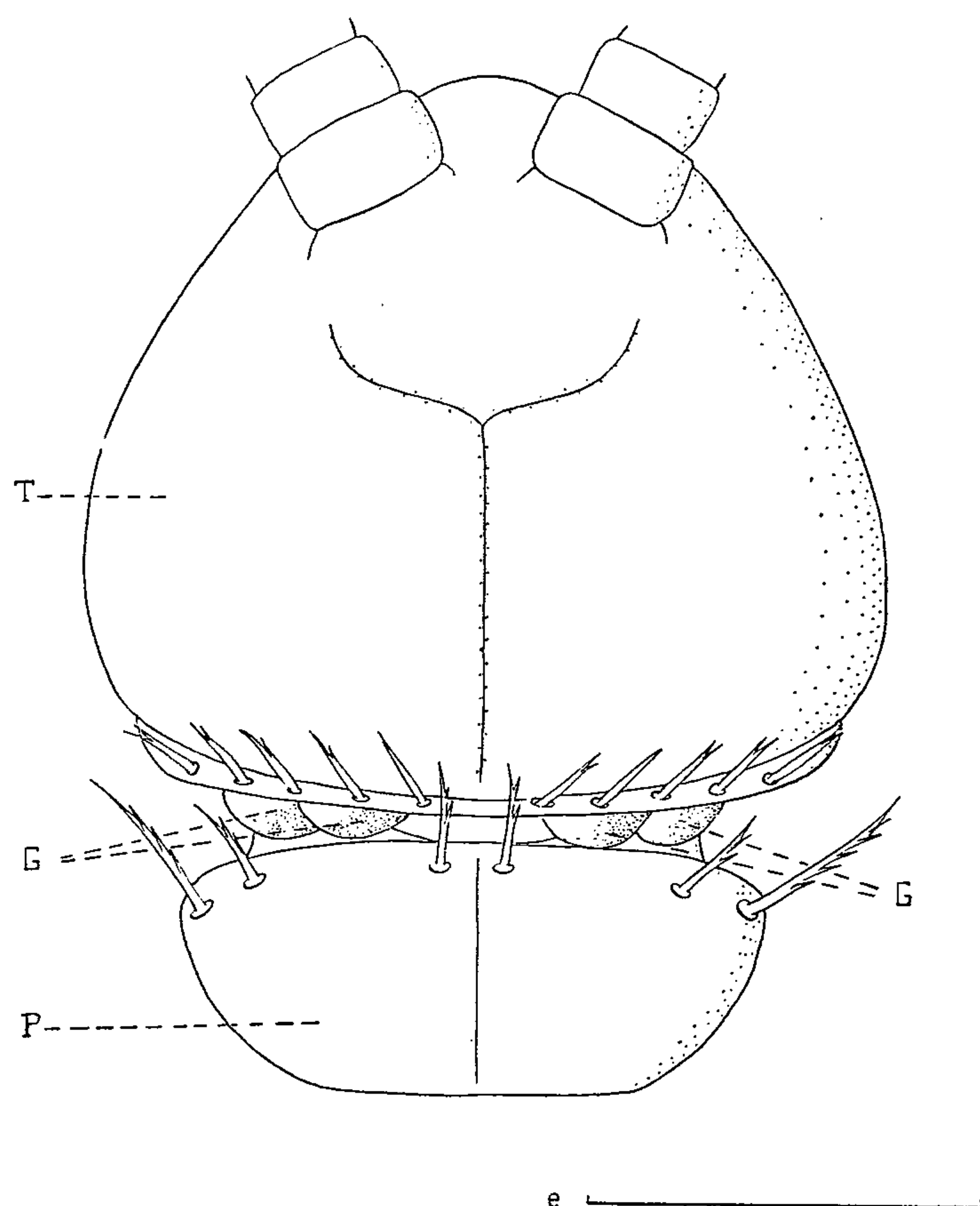
Les *corpora cardiaca* sont actuellement les seules glandes endocrines des Campodés ayant été homologuées avec certitude ([1]). Cazal ([2]), pense que deux petites formations globulaires, situées au contact d'une masse latérale de tubes glandulaires, pourraient représenter des *corpora allata* rudimentaires non fonctionnels; nous avons bien retrouvé les organes décrits par Cazal, mais nous n'avons pu jusqu'ici préciser leur nature exacte. Par contre, nous décrivons ici une paire de glandes endocrines incontestables non signalées jusqu'à présent.

Les deux glandes, chez *Campodea remyi*, sont formées chacune d'une masse unique et sont situées symétriquement dans la région postérieure de la tête, au niveau de la zone membraneuse plissée qui relie la tête au prothorax. Elles occupent une position latéro-tergale par rapport à l'œsophage et se trouvent comprimées entre l'hypoderme et la partie postérieure du labyrinthe des glandes labiales; de ce fait elles déterminent chacune une petite proéminence bilobée repérable extérieurement.

Chacune de ces glandes est formée d'un lobe irrégulier, échancré par un ou plusieurs replis tégumentaires et entouré d'une membrane conjonctive très fine que colore le vert lumière. La région ventrale de chaque glande est en contact avec une lacune hemocoelienne assez importante. Chez l'adulte, chaque glande atteint 100 à 130 μ dans son plus grand axe et 45 à 60 μ dans son plus petit. Elles sont constituées de cellules à limites très imprécises dont le cytoplasme est pâle et renferme des grains de sécrétion de 2 à 10 μ se colorant bien par les colorants vitaux (bleu de méthylène, rouge neutre). La fuchsine paraldéhyde et le bleu Alcian leur confèrent une teinte nette, le vert lumière une coloration variable allant du jaune verdâtre à l'ocre. L'hématoxyline de Heidenhain les colore en noir franc. La recherche des polysaccharides par la méthode de Hotchkiss est restée négative. La forme, les dimensions et le nombre de ces granules varient au cours de l'intermue; ils sont le plus souvent sphériques, mais peuvent avoir une forme irrégulière. Les noyaux de ces cellules ont une forme et une taille essentiellement variables; ils sont le plus souvent ovoïdes, parfois ronds et apparaissent quelquefois profondément échancrés. Certains atteignent 12 μ dans leur plus grand axe, d'autres 3 μ seulement. La chromatine est peu dense et se répartit en mottes irrégulières.

Le nucléole n'apparaît pas toujours nettement; il est unique, le plus souvent subsphérique, de 1 à 1,5 μ de diamètre; quelques noyaux ont deux nucléoles identiques. Nous n'avons jamais rencontré de mitoses, mais certaines coupes montrent des noyaux en cours de fragmentation.

Des modifications de structures apparaissent au cours de l'intermue. Immédiatement après la mue et dans les 4 ou 5 jours qui la suivent, chaque glande montre une grosse lacune centrale, bordée par un ou deux



Les glandes, dessinées sur l'animal vivant.
T, capsule céphalique; G, glande; P, pronotum.
e, échelle : 300 μ environ.

rangs de noyaux suivant les régions. A ce stade, le nombre des granules est assez restreint et leur taille assez faible. Sur certaines coupes, la lacune s'ouvre largement dans le milieu intérieur. Aux environs des 4e ou 5e jours après la mue, la lacune centrale disparaît peu à peu pour être remplacée par une ou plusieurs lacunes plus petites qui subsistent plus ou moins jusqu'à la mue suivante, en même temps le nombre des granules augmente, ainsi que leur taille. La structure des glandes se modifie peu jusqu'à l'approche de la nouvelle mue. A ce moment, les granules augmentent de taille, sans doute par confluence de plusieurs d'entre eux, et se trouvent assez bien rangés à la périphérie d'une lacune centrale naissante. Juste avant la mue,

alors que la nouvelle cuticule est déjà formée, les granules disparaissent et leur colorabilité diminue. La taille des glandes diminue légèrement.

Les *corpora cardiaca* étant les seules glandes endocrines connues avec certitude chez les Campodés, cette nouvelle formation peut être interprétée en première approximation soit comme des *corpora allata*, soit comme l'homologue de la glande ventrale. La première de ces hypothèses paraît assez peu vraisemblable, étant donné l'importance et le rythme sécrétoire de cette glande chez les adultes de tous âges; le petit amas cellulaire observé par Cazal correspondrait mieux, par sa position et son aspect homogène, à des *corpora allata*. L'identification à une glande ventrale paraît être de très loin la plus vraisemblable. Elle occupe certes une position latéro-dorsale mais sa situation entre la labyrinthe et l'hypoderme est comparable à celle constatée par Gabe (3) chez les Thysanoures; de plus, cette position n'est peut-être que secondaire. Le polymorphisme nucléaire, l'activité sécrétoire rythmique en fonction de l'intermue, l'absence à peu près certaine d'autres glandes endocrines dans la région ventrale de la tête ou au niveau du prothorax sont autant d'arguments en faveur d'une glande de mue. L'innervation de ce complexe endocrine n'a pu être encore déterminée avec certitude et les excisions, difficilement réalisables sur ces animaux fragiles, n'ont pas donné jusqu'ici de résultats probants.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1792.

(2) *Bull. Biol. France-Belgique*, Sup. XXXII, 1948, 227 pages.

(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, 1953, p. 177-193.

(*Faculté des Sciences de Nancy, Zoologie approfondie.*)

NUTRITION. — *Le métabolisme du calcium et du phosphore chez le Veau recevant du lait entier enrichi en éléments minéraux.* Note (*) de M. **Léon Gueguen** [1], présentée par M. Jean Roche.

L'addition de calcium et de phosphore au lait provoque chez le Veau une augmentation notable de la rétention de ces deux éléments. L'excrétion urinaire (surtout pour le phosphore) et les pertes fécales endogènes (surtout pour le calcium) sont également accrues.

Dans une étude antérieure [5], nous avions montré que le Veau de 3 mois ayant reçu un régime de sevrage précoce, comportant de l'aliment concentré sec et du foin, était beaucoup plus « minéralisé » que le Veau n'ayant reçu que du lait entier. Nous avions supposé que, compte tenu de la vitesse de croissance permise par le niveau énergétique et azoté du lait, l'apport de calcium et de phosphore était relativement insuffisant et déséquilibré.

Il était donc intéressant de connaître le sort d'un supplément de calcium et de phosphore ajouté au lait de Vache. Ce supplément de calcium et de phosphore serait-il absorbé ? Dans ce cas, la fraction absorbée serait-elle retenue et fixée dans l'os, ou éliminée dans l'urine, ou bien encore contribuerait-elle à accroître les pertes endogènes fécales ?

Pour essayer de répondre à ces questions nous avons effectué des bilans de calcium et de phosphore sur des veaux recevant un régime de lait entier dont les teneurs en calcium et phosphore étaient augmentées respectivement de 65 et 40 %. Parallèlement nous avons utilisé une technique de dilution isotopique [[7], [8]], décrite précédemment [[3], [4]], avec ^{32}P et ^{45}Ca, afin de déterminer les pertes fécales endogènes de ces éléments et leur utilisation digestive réelle.

Conditions expérimentales. — Trois veaux mâles de race Normande âgés de 6 semaines et pesant 60 kg au début de l'expérience ont été maintenus en cages à métabolisme. Ces animaux ont reçu par jour, en deux repas, 9 l de lait entier et 500 ml d'une solution saturée de phosphate monosodique, chlorure de calcium et chlorure de magnésium, mélangée au lait et contenant en moyenne 15 g de calcium, 7 g de phosphore, 5 g de sodium et 6 g de magnésium par litre. La composition minérale moyenne du lait distribué était la suivante : 1,26 g de calcium; 0,98 g de phosphore; 1,60 g de potassium; 0,48 g de sodium et 0,13 g de magnésium par litre.

Après adaptation au régime alimentaire, des bilans journaliers ont été effectués durant deux périodes de 6 jours, la dernière période ayant également servi à l'estimation des pertes fécales endogènes de calcium et de phosphore. Pour cela, les animaux ont reçu, par voie parentérale, 4 mCi de ^{32}P et 3 mCi de ^{45}Ca, et les radioactivités spécifiques de phosphore et de calcium du plasma et des fécès ont été mesurées durant 6 jours à partir

du 7e jour suivant l'injection des radioisotopes. Le rapport des activités spécifiques de chaque élément dans les fécès et dans le plasma indique la proportion endogène de cet élément dans les fécès.

Le phosphore a été dosé par colorimétrie au vanadate et le calcium par photométrie de flamme. Les mesures de radioactivité ont été effectuées à l'aide d'un compteur à circulation gazeuse, après minéralisation et séparation du calcium sous forme d'oxalate.

Résultats. — Le tableau I et la figure 1 permettent de comparer les résultats des bilans obtenus dans cette expérience aux résultats obtenus lors d'une expérience précédente ([5]) sur cinq veaux recevant des quantités comparables de lait entier et d'âge voisin. Nous avons également emprunté à des travaux antérieurs les valeurs citées pour l'utilisation digestive réelle du phosphore ([4]) et du calcium ([6]) du lait chez le Veau.

TABLEAU I.

Bilans du phosphore et du calcium (g/jour).

	Régime lait.		Régime lait + supplément minéral.	
	Calcium.	Phosphore.	Calcium.	Phosphore.
Ingéré, du lait	11,1	8,7	11,3	8,8
» , du supplément	-	-	7,4	3,5
Ingéré total	11,1	8,7	18,7	12,3
Fécal	0,9	0,2	4,6	1,5
Urinaire	Traces	1,2	0,7	2,5
C. U. D. apparent (%)	92,0	98,0	75,5	89,0
C. R. (%)	92,0	85,0	72,0	68,5
Retenu	10,2	7,4	13,4	8,4
Fécal endogène (% fécal total)	78	51	29	23
» endogène	0,7	0,1	1,3	0,3
» exogène	0,2	0,1	3,3	1,2
Absorbé réel	10,9	8,6	15,4	11,1
C. U. D. réel (%)	98,0	98,5	82,0	90,0

Ainsi, l'apport minéral supplémentaire a surtout conduit à une rétention accrue de calcium (+ 31 %) et de phosphore (+ 13 %). Cependant, l'utilisation digestive réelle du calcium et du phosphore, pratiquement totale dans le régime de lait seul, a été diminuée par l'apport du supplément (82 et 90 %). D'autre part, la quantité supplémentaire absorbée n'est pas totalement retenue et contribue à accroître l'excrétion urinaire (surtout pour le phosphore) et les pertes fécales endogènes (surtout pour le calcium).

Discussion. — L'apport supplémentaire de calcium et de phosphore est absorbé par les veaux, bien qu'il conduise à une diminution du coefficient d'utilisation digestive de l'apport total. Cette diminution est d'ailleurs plus importante pour le calcium (98 à 82 %) que pour le phosphore

(98 à 90 %); il est bien connu que l'influence régulatrice de l'absorption intestinale pour des apports variables est bien plus grande dans le cas du calcium.

La régulation de l'utilisation du phosphore s'effectue principalement au niveau du rein ([2]); ainsi l'excrétion urinaire de phosphore a été doublée (2,5 g par jour au lieu de 1,2 g). Le calcium absorbé et non retenu (relativement beaucoup moins important) se répartit entre l'urine et l'endogène

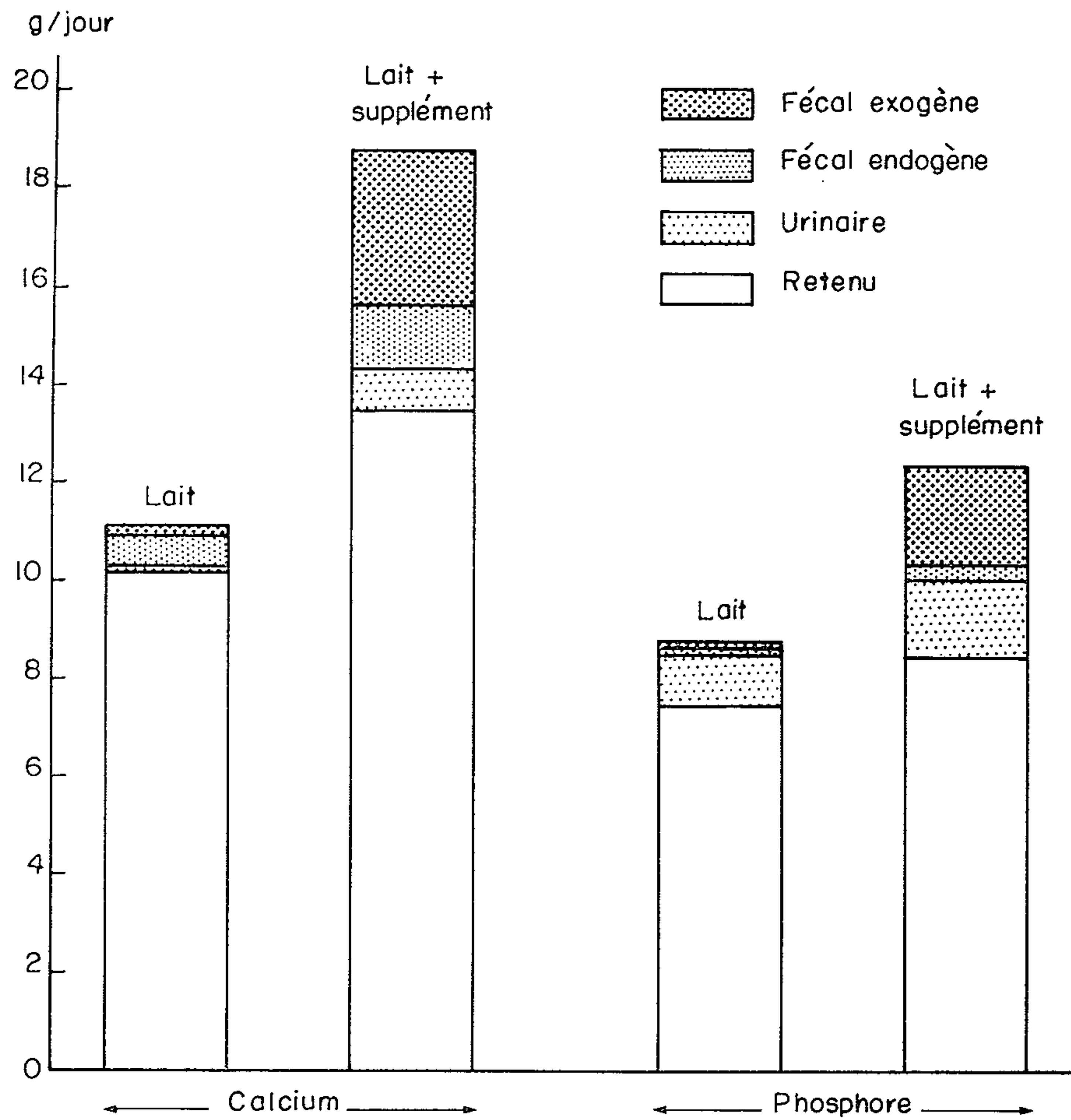


Fig. 1. — Répartition du calcium et du phosphore ingérés par le Veau recevant du lait entier normal ou enrichi en éléments minéraux. (G × 0,5.)

fécal. Ceci montre, d'une part que l'excrétion urinaire de calcium peut ne pas être négligeable lorsque l'apport est élevé, d'autre part que la perte fécale endogène de calcium varie avec le niveau d'ingestion et que, fait bien connu, l'intestin constitue une véritable voie d'excrétion de l'excès de calcium absorbé. Ceci ne peut être affirmé ici dans le cas du phosphore, pour lequel l'excrétion fécale endogène augmente mais demeure faible.

La conséquence la plus marquante de cet enrichissement du lait en éléments minéraux est l'accroissement des quantités de calcium et de

phosphore retenues, et principalement de calcium (+ 31 %). Ceci contribue à confirmer notre hypothèse sur l'insuffisance minérale relative du lait, notamment du point de vue de l'apport calcique ([5]). Nous savons que le lait fournit ces deux éléments dans un rapport de 1,2 à 1,3 et que l'organisme les retient dans un rapport voisin de 1,6. Il semble donc que le lait ne contienne pas assez de calcium par rapport à la quantité de phosphore qu'il apporte.

Le fait qu'il soit possible d'augmenter la rétention phosphocalcique en enrichissant le lait en éléments minéraux ne permet pas, bien entendu, de conclure à une insuffisance minérale absolue du lait, puisque, dans ce cas particulier du jeune Veau, le degré de minéralisation optimale du squelette est difficile à définir. Cependant, ces résultats contribuent à confirmer une hypothèse émise antérieurement ([5]), à savoir que le développement du squelette et son degré de minéralisation sont principalement déterminés par le niveau de l'apport minéral, indépendamment, du moins entre certaines limites, de la croissance corporelle totale déterminée par le niveau énergétique et azoté de la ration.

(*) Séance du 8 juin 1964.
([1]) Avec la collaboration technique de Mme P. Camus.
([2]) M. Appelbaum et L. Brigant, *J. Physiol.*, 55, 1963, p. 475.
([3]) L. Guéguen, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 143.
([4]) L. Guéguen, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 243.
([5]) L. Guéguen et C.-M. Mathieu, *Ann. Zootech.*, 11, 1962, p. 115.
([6]) S. L. Hansard, C. L. Comar et M. P. Plumlee, *J. Anim. Sc.*, 13, 1954, p. 25.
([7]) M. Kleiber, A. H. Smith, N. P. Ralsten et A. L. Black, *J. Nutr.*, 70, 1951, p. 58.
([8]) G. P. Lofgreen et M. Kleiber, *J. Anim. Sc.*, 13, 1954, p. 258.

(Institut National de la Recherche agronomique, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Persistance des glandes androgènes, durant le stade femelle, chez les Isopodes* Cymothoidæ. *Interprétation.* Note (*) de M. **Jean-Paul Trilles**, transmise par M. Louis Fage.

Les Isopodes *Cymothoidæ* sont des parasites de poissons qui présentent un hermaphrodisme protandrique. Il est admis que le changement de sexe chez ces animaux est dû à l'involution des glandes androgènes. Celles-ci ont été décrites chez *Meinertia œstroides* (Risso) (Bonnenfant, 1961) (1), *Anilocra physodes* (L.) [(2), (3)] et huit espèces distinctes appartenant aux cinq genres *Emetha* Schioedte et Meinert, *Meinertia* Stebbing, *Mothocya* Costa, *Anilocra* Leach et *Nerocila* Leach (4). L'homologation de ces organes à des glandes androgènes a été justifiée pour certaines de ces espèces par la méthode des greffes [(3), (5)]. L'involution de ces glandes a été suivie chez *Meinertia œstroides* (Risso) (6), *Anilocra physodes* (L.) (2) et *Nerocila orbignyi* (Schioedte et Meinert) (7).

L'étude détaillée de l'évolution de ces organes chez les autres espèces et en particulier chez *Emetha audouinii* (Milne Edwards), *Meinertia parallela* (Otto) et *Mothocya epimerica* Costa fera l'objet d'une publication ultérieure. Nous en avons indiqué quelques particularités dans une Note précédente (8).

Il a été précisé enfin que l'involution des glandes androgènes est sous la dépendance du complexe neurosécréteur céphalique (9).

Charniaux-Cotton, d'autre part, a démontré (10) que l'inversion du sexe chez *Lysmata seticaudata* (crevette à hermaphrodisme protandrique fonctionnel) s'explique par la disparition des glandes androgènes. En ce qui concerne les Isopodes *Cymothoidæ* nous avons indiqué dans une précédente Note que la glande androgène dégénère plus ou moins rapidement suivant les espèces (8). Ceci nous a naturellement conduit à rechercher si, comme chez *Lysmata seticaudata*, celle-ci finit toujours par disparaître chez les animaux au stade femelle.

Nous avons, pour cela, examiné six espèces de *Cymothoidæ* appartenant à plusieurs genres distincts (*Emetha* Schioedte et Meinert, *Meinertia* Stebbing, *Mothocya* Costa, *Anilocra* Leach et *Nerocila* Leach). Nous avons choisi, pour cette étude, les plus grosses femelles que nous ayons pu récolter. Pour préciser un ordre de grandeur indiquons que ces individus mesuraient 20 mm de long sur 8,5 mm de large pour *Emetha audouinii* (Milne Edwards) et 31 sur 11 mm pour *Meinertia œstroides* (Risso) (11).

Persistance des glandes androgènes chez les femelles. — Chez tous ces animaux, nous avons retrouvé les restes plus ou moins dégénérés des glandes androgènes. En comparaison avec ce qu'on observe chez les individus au stade mâle, ils occupent des positions nettement différentes par rapport aux tractus génitaux. Toujours situés sur les bords dorsaux latéraux du corps entre les muscles obliques et longitudinaux, ils sont en effet

décollés et très écartés des canaux déférents et des vésicules séminales. Ceci est dû, en particulier, à l'élargissement considérable du corps, au développement énorme de la partie ovarienne de la gonade et à la réduction du canal déférent. Leur longueur respective est variable, oscillant entre 350 et 500 μ. Il y a toujours un vaisseau sanguin au voisinage de ces amas.

Nous avons, d'autre part, constaté que ces glandes n'étaient pas affectées en totalité par les phénomènes de dégénérescence. En effet nous avons pu y observer deux sortes de noyaux : certains très lâches sont visiblement dégénérés, très chromophiles et colorables en masse; à l'intérieur aucune structure n'est visible. Chez *Meinertia œstroïdes* (Risso) par exemple, ils mesurent de 8 à 10 μ environ, de 5 à 10 μ chez *Emetha audouinii* (Milne Edwards). Ils sont généralement situés soit à la périphérie de l'amas soit au centre dans une zone très vacuolisée.

D'autres, au contraire, sont normaux et situés généralement entre les noyaux périphériques anormaux et la zone centrale vacuolisée. Ils se colorent normalement et leur structure interne est encore nette. Ils mesurent de 10 à 15 μ environ chez *Meinertia œstroides* (Risso), de 10 à 12 μ chez *Emetha audouinii* (Milne Edwards).

Interprétation. — En 1907, Bruntz, travaillant sur les organes excréteurs des crustacés, a décrit des organes globuligènes chez les Isopodes dans le premier segment du pléon ([12]) et dans les VIe et VIIe péréionites ([13]). Or il se trouve que ces derniers correspondent aux glandes androgènes qui ont été décrites chez les *Cymothoidæ*. En effet, elles peuvent être soit réparties en un seul amas par gonade, situé en grande partie dans le VIIe segment péréial, soit en deux amas distincts, situés respectivement dans le VIe et le VIIe péréionite.

Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pensons donc que la persistance partielle des glandes androgènes chez les femelles de *Cymothoidæ* ne peut recevoir qu'une seule interprétation satisfaisante. Il est probable que les glandes androgènes chez ces animaux assument également, et d'une manière synchrone, une fonction globuligène. Les deux fonctions androgène et globuligène seraient alors assumées par la glande androgène des mâles; le passage à l'état femelle supprimerait, plus ou moins rapidement suivant les espèces, le pouvoir androgène en laissant persister la fonction globuligène.

En conclusion, chez les Isopodes *Cymothoïdæ*, les glandes androgènes dégénèrent mais persistent partiellement chez les individus au stade femelle. Leur involution ne semble affecter qu'une partie de la glande, certains noyaux seulement pouvant être considérés comme dégénérés. A la suite de ces constatations et des observations de Bruntz chez les Isopodes, il est probable, *a priori*, que chez ces animaux, ces amas glandulaires assument synchroniquement deux fonctions : androgène d'une part et globuligène d'autre part.

Cette interprétation paraît d'ailleurs être justifiée par les observations que nous venons d'effectuer chez d'autres Isopodes marins, libres, appartenant aux genres *Sphæroma* et *Idotea*. Les glandes androgènes de ces animaux ont été décrites par J.-J. Legrand et P. Juchault [(14), (15)]. (Chez *Sphæroma serratum* en particulier l'homologation de ces organes à des glandes androgènes a été justifiée par la méthode des greffes.) Nous avons dans les deux cas retrouvé des organes identiques chez les individus femelles. Dans le cas du genre *Sphæroma*, en particulier, l'amas cellulaire, accolé à la vésicule séminale, au niveau du VIe segment thoracique chez les mâles, existe également chez les individus femelles. Chez ces derniers sa localisation est identique; elle paraît, *a priori*, différente du fait de l'absence de la vésicule séminale. Chez les mâles il s'agirait donc d'un organe androgène et globuligène; chez les femelles seule cette dernière fonction serait assumée par cet organe.

Des recherches sont en cours pour préciser ces premiers résultats.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) J. Bonnenfant, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1518.

(2) C. Remy et A. Veillet, *Bull. Soc. Lorraine des Sciences*, 1961, p. 53.

(3) J.-J. Legrand et P. Juchault, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1275.

(4) J.-P. Trilles, *Bull. Inst. Océanog. Monaco* (sous presse).

(5) J.-P. Trilles, Résultats non publiés.

(6) J. Bonnenfant, *Bull. Soc. Zool.*, 86, 1961, p. 292.

(7) J.-P. Trilles, *Bull. Soc. Zool.* (sous presse).

(8) J.-P. Trilles, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5739.

(9) J.-P. Trilles, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1811.

(10) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2814.

(11) Nos descriptions ne concernent que ces deux espèces et ceci afin de ne pas compliquer l'exposé des résultats. Les observations concernant les autres espèces étudiées sont d'ailleurs pratiquement identiques.

(12) Nous avons retrouvé ces organes chez les *Cymothoidæ*. Nos expériences ne nous ont pas permis jusqu'à présent de leur attribuer une fonction androgène.

(13) L. Bruntz, *Arch. Zool. exp. et générale*, 7, 1907, p. 27.

(14) J.-J. Legrand et P. Juchault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.

(15) J.-J. Legrand et P. Juchault, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 6, 1961, p. 1360.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Montpellier
et *Station Biologique de Sète.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de divers facteurs sur la croissance somatique et la vitellogenèse du Crabe* Carcinus mænas *L.* Note (*) de Mlle **Noelle Demeusy**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude statistique récente d'une population du Crabe *Carcinus mænas* L. de Luc-sur-mer (Calvados) nous a montré que la physiologie de croissance des femelles adultes offre des modalités variées selon la taille des individus [1]. Nous avions dès lors suggéré une influence probable de ce facteur sur la réponse, elle-même hétérogène (mue ou vitellogenèse) de ces femelles à la suite de l'ablation de leurs pédoncules oculaires (P. O.).

D'autre part, le comportement tout aussi variable des femelles juvéniles, selon l'époque où est pratiquée cette ablation, nous avait conduite à envisager une influence de la température [2]. Depuis, L. M. Passano [3] a démontré l'inhibition exercée par les basses températures sur la croissance somatique et l'exuviation d'un autre Brachyoure : *Uca pugnax.*

Afin d'approfondir, chez la femelles adulte de *Carcinus mænas*, les relations qu'on sait depuis longtemps exister entre la croissance somatique et la croissance ovarienne, nos nouvelles recherches, que nous résumons ici, ont eu essentiellement pour but de juger du rôle que sont susceptibles d'y jouer la taille de l'animal et le facteur externe température.

Deux séries expérimentales ont été entreprises, l'une au cours de l'hiver 1962-1963, l'autre au printemps 1963, sur des femelles récoltées alors qu'elles venaient de pondre et dont on connaît ainsi l'état génital et le stade d'intermue. Chacune de ces deux séries comprend, selon les possibilités de récolte du matériel, divers lots correspondant aux groupes de taille précédemment reconnus [1] :

— Série d'hiver : un lot de 12 femelles de taille moyenne; un lot de 12 femelles de grande taille;

— Série de printemps : un lot de 40 femelles de petite taille; un lot de 30 femelles de taille moyenne.

Chacun des lots est constitué d'autant de témoins que d'individus privés de leurs P. O.

Les animaux sont maintenus individuellement en eau courante. Ils sont régulièrement nourris de fragments de moules. Ils se trouvent soumis à des températures saisonnières très voisines de celles rencontrées dans la nature.

L'observation de la régénération d'un péréiopode préalablement autotomisé nous fournit un bon indicateur de la croissance somatique [4].

L'évolution ovarienne est suivie par observations répétées et successives, chez chacun des individus, de la teinte prise par les ovocytes en cours de vitellogenèse.

Parallèlement est notée l'évolution de la ponte que porte l'animal.

RÉSULTATS. — *Croissance somatique.* — Pendant *l'hiver* et jusqu'à la fin du mois d'avril, les femelles de taille moyenne et grande, avec ou sans P. O., n'ont présenté aucun signe de croissance somatique. Deux facteurs, parmi d'autres, pourraient intervenir dans ce blocage : l'incubation et la température. Ces femelles ne sont en effet en fin de maturation de leur ponte qu'au printemps. D'autre part, la température moyenne est restée jusque-là égale à 6°,5 (valeurs limites : 4°; 9°,5). De ces deux facteurs, le facteur inhibiteur prédominant serait la température : des individus parvenus très tôt dans l'hiver en fin d'incubation, ou bien des mâles maintenus dans les mêmes conditions, se sont en effet comportés de la même façon. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Passano sur *Uca pugnax* ([3]). Insistons toutefois sur le fait qu'il ne nous a pas été possible d'observer les jeunes femelles adultes à cette époque de l'année.

Les signes initiateurs de la croissance basale [([4]), ([5])] sont apparus en fin d'incubation chez les femelles normales aussi bien que chez les femelles sans P. O. de la série de *printemps*. A cette époque, la température oscille entre 9°,5 et 12° (moyenne : 11°). Le facteur restrictif essentiel qu'est ici le développement de la ponte, perd cependant de son influence chez les jeunes femelles. C'est ainsi que nous avons obtenu une exuviation chez l'une d'entre elles, opérée et encore porteuse d'embryons.

Croissance ovarienne. — Pendant *l'hiver*, les femelles œuvées de taille moyenne avec ou sans P. O., sont restées au repos génital. Les basses températures ne s'opposent cependant pas à la vitellogenèse, il semble plutôt que les ovocytes ne deviennent réceptifs qu'en fin d'incubation ([6]). Cet état de réceptivité est beaucoup plus rapidement atteint chez les grosses femelles, qui, en cours d'incubation, peuvent présenter des ovaires en début de vitellogenèse. Cette dernière observation confirme nos résultats statistiques ([1]).

La vitellogenèse des animaux témoins de la série de *printemps* est, comme durant l'hiver, tributaire de l'incubation. Mais son rythme est plus rapide. La période d'éclairement plus longue à cette époque de l'année paraît jouer ici un rôle capital. L'ablation des P. O. chez ces femelles œuvées se traduit dans la quasi-totalité des cas par un déclenchement de la vitellogenèse un mois après l'opération. Remarquons toutefois que l'incubation elle-même est très activée à cette époque de l'année, de sorte que la ponte expérimentale n'a pas lieu avant la libération des embryons de la ponte précédente.

Rapports entre croissance somatique et vitellogenèse. — La croissance somatique tributaire de l'incubation, des conditions externes de température et très certainement d'autres facteurs tel que l'éclairement, l'est aussi de la maturation ovarienne :

— son apparition est retardée si la vitellogenèse est préalablement déclenchée par ablation des P. O.;

— si l'opération est effectuée alors que la croissance basale a commencé, celle-ci est rapidement stoppée chez les femelles de taille moyenne où l'indice de régénération R ne dépasse pas une valeur comprise entre 2 et 5. En aucun cas il n'intervient de croissance préexuviale pendant la vitellogenèse. Mais l'exuviation reste possible en fin de maturation ovarienne. Chez les jeunes individus pubères, R atteint couramment une valeur supérieure (8 à 9) et il semble bien que vitellogenèse et croissance basale puissent alors aller de pair. De plus, certains de ces individus se sont montrés capables de stabiliser le processus ovarien au profit de la régénération qui pourrait sans doute conduire à la croissance préexuviale. On trouverait là une conséquence de l'emprise somatique prononcée chez ces jeunes femelles.

Ces dernières constatations mettent en évidence tout l'intérêt de ces jeunes femelles adultes sur lesquelles nous avions eu déjà l'occasion d'insister (1) et dont nous poursuivons l'étude.

Des difficultés d'ordre expérimental ne nous ont pas permis jusqu'ici de suivre, par des mesures successives et parallèlement menées, leur évolution génitale et leur évolution somatique. Elles sont à présent en voie d'être surmontées et les résultats obtenus feront partie d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) N. Demeusy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4095.
(2) N. Demeusy, *Arch. Zool. exp. gen.*, 95, n° 3, 1958, p. 253-491.
(3) *Biol. Bull. U. S. A.*, 118, n° 1, 1960, p. 129-136.
(4) D. E. Bliss, *Bertil Hanström Zoolog. Papers*, 1956, p. 56-75.
(5) A. G. Bauchau, *Ann. Soc. roy. Zool. Belgique*, 91, fasc. 1, 1961, p. 57-84.
(6) T. Aoto et H. Nishida, *J. Fac. Sc. Hokkaido Univ.*, série VI, 12, n° 3, 1956, p. 412-424.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Caen.)

BIOSPÉOLOGIE. — *L'absence de cycle saisonnier de reproduction chez les Insectes Coléoptères troglobies* (Bathysciines *et* Trechines). Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance** et M. **Édouard-Ph. Deleurance**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Contrairement à l'avis d'E. Racovitza (1) certains auteurs [(2), (3)] croient à l'existence de cycles saisonniers de reproduction chez les animaux troglobies; A. Vandel (3) pense même que l'absence de cycle constitue un cas limite. Leur opinion s'appuie en général moins sur la démonstration rigoureuse de cas indiscutables que sur une déduction : la grotte étant le siège de variations climatiques appréciables, la faune y reste soumise — d'une façon atténuée — à l'action des saisons. Cette manière de voir néglige un problème essentiel : comment *réagissent* les animaux ? Étant donnée leur sensibilité, subissent-ils ces variations ? En outre, quels sont les facteurs capables d'imprimer à l'ovaire un cycle annuel d'activité ? Les observations sur le terrain ne permettent pas de trancher le problème : l'analyse écologique au laboratoire peut seule apporter une solution définitive.

En ce qui concerne les Coléoptères troglobies que nous avons étudiés, les données recueillies depuis près de 15 ans sont les suivantes.

1° *Dans la nature.* — L'autopsie des animaux fraîchement récoltés montre que, s'il existe des variations — parfois notables — dans la proportion des femelles ovigères par rapport au nombre des femelles adultes, ces variations ne présentent pas une allure cyclique; prises globalement, elles n'ont pas de caractère saisonnier. On retrouve ces résultats en pratiquant l'élevage en chambre froide; on note alors que les femelles capturées dans les grottes entrent en reproduction suivant la même progression, quelle que soit l'époque de leur capture. Les variations significatives qu'on a relevées dans les pourcentages d'immatures conduisent aux mêmes conclusions (4). On remarque enfin, qu'à la condition de compenser les variations d'hygrométrie, les élevages entrepris dans la grotte de Moulis n'ont pas révélé de rythme saisonnier dans la reproduction.

2° *Au laboratoire.* — La permanence des conditions écologiques exigées pour la ponte permet, avec toute la rigueur désirable, de détecter la moindre rupture dans le cycle biologique de reproduction. Dans les élevages en chambre froide où cette constance est réalisée, on observe que, sans exception, nos espèces pondent alors toute l'année, suivant un rythme uniforme.

On relève aussi que les copulations se distribuent également sur l'année entière.

La concordance de l'ensemble de ces résultats ne laisse guère de doute quant à l'absence d'un cycle annuel de reproduction chez ces Insectes.

L'expérimentation donne le moyen de pousser plus loin l'analyse. Certaines espèces, notamment chez les Tréchinés, présentent une nette dissociation dans leurs exigences microclimatiques entre biotope de ponte et biotope d'existence. De telle sorte qu'on peut élever les femelles tout en excluant leur reproduction ([5]). Il suffit dès lors, à un moment quelconque, de leur présenter les conditions requises pour qu'elles se mettent à pondre — les femelles ovigères s'exécutant *immédiatement.*

Comme l'étude histologique des gonades le donnait à penser ([4]), chez nos Coléoptères l'activité ovarienne ne subit donc aucune pause; phénomène rare chez les Insectes non sociaux, les ovaires fonctionnent d'une façon ininterrompue. Il s'ensuit que seul le *comportement* de ponte peut décider, suivant les conditions *locales*, d'une rythmicité liée aux saisons. Pour cette raison, nous avons parlé de l'existence possible de cycles *écologiques* de reproduction ([4]). La présence de maximums saisonniers chez les espèces qui pondent tout au long de l'année, que Vandel considère comme la preuve incontestable de reproduction saisonnière, pourrait ainsi recevoir une explication ([6]). Il convient toutefois de rester prudent : outre que l'existence de ces maximums est controversée, il faut encore rechercher leur exacte signification ([7]).

On peut s'interroger sur les causes de la non-périodicité saisonnière dans la reproduction, malgré les variations dues au climat. Nous ferons cependant observer que l'ampleur de ces dernières se trouve fortement atténuée au niveau de l'*écoclimat.* D'autre part, les exigences de la sténohygrobiose sont ici telles, que l'Insecte vit pratiquement dans une atmosphère à taux d'humidité constant. L'animal échappe donc aux fortes variations — en émigrant s'il le faut ([8]). Il convient par suite d'examiner avec pondération les influences climatiques. Il faut aussi savoir si elles peuvent induire un cycle de reproduction. Il est possible, finalement, que l'absence d'un cycle annuel provienne d'une tout autre cause. On sait combien l'action de la lumière, par les rythmes d'éclairement (photopériodes) est décisive pour les phénomènes cycliques en physiologie. Le milieu obscur et la disparition des photorécepteurs pouvant agir sur les organes endocrines apportent peut-être la solution du problème.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) E.-G. Racovitza, *Arch. Zool. Exp.*, (4), 6, 1936, p. 371-488.
(2) R. Jeannel, *Les fossiles vivants des cavernes*, Gallimard, Paris, 1943.
(3) A. Vandel, *Biospéologie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(4) S. Deleurance-Glaçon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 5, 1963, p. 1-172.
(5) S. Deleurance et Éd.-Ph. Deleurance, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3256.

(6) R. Ginet (*Ann. Spéléol.*, 15, 1960, p. 1-254) observe pour le *Niphargus virei* un maximum à la *même* époque (mars-avril) pour des élevages dans la nature (Moulis) et en salle climatisée (Lyon). Il donne une période différente (mai-juin) pour une station de l'Ain.

(7) En augmentant la température d'élevage, on élève la cadence de ponte.

(8) Cette disparition saisonnière des animaux est bien connue des biospéléologues. On se demande pour quelle raison M. Cabidoche (*Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4991) a interprété ses observations, qui se rapportent à des périodes d'*apparition d'Aphænops*, comme représentant des périodes d'activité. L'absence ou la raréfaction temporaire d'une espèce migratrice n'est pas synonyme d'inactivité.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie de Marseille, C. N. R. S., 31, chemin J.-Aiguier, Marseille, 9e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Description d'un dispositif simple permettant l'enregistrement direct des variations d'absorption lumineuse durant une ultracentrifugation analytique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Deschepper** et **Roland Van Rapenbusch**, présentée par M. Francis Perrin.

Ce dispositif s'adapte sur une ultracentrifugeuse analytique. L'enregistreur du type potentiomètre logarithmique asservi trace des diagrammes de densité optique aux longueurs d'ondes (ultraviolettes et visibles) sélectionnées par des filtres. En plus de leur exploitation numérique, ces enregistrements permettent le contrôle immédiat des phénomènes de sédimentation.

En analyse par sédimentation, les méthodes réfractométrique et interférentielle, habituellement employées, ne peuvent caractériser chimiquement les molécules et, de plus, nécessitent de pouvoir disposer de quelques milligrammes de la substance à étudier.

La méthode de choix, spécifique et sensible, par absorption de la lumière, fut utilisée, en premier lieu, par Svedberg ([1]) avec, comme détecteur, l'émulsion photographique. L'idée de la remplacer par un tube photomultiplicateur semble revenir à Schachman ([2]).

Trois types de montages [([3]) à ([6])] ont été décrits à ce jour. Nous présentons un appareillage, différent et simple, que nous avons construit nous-mêmes. Ce dispositif donne des diagrammes du type de celui de la figure 1 : les abscisses sont proportionnelles aux distances à l'axe de rotation; les ordonnées indiquent la densité optique en chaque point de la cellule.

Cet enregistrement (*fig.* 1) représente une « bande » ([7]) d'hémoglobine humaine en cours de sédimentation (longueur d'onde : 405 mμ; masse totale de protéine : 25 μg).

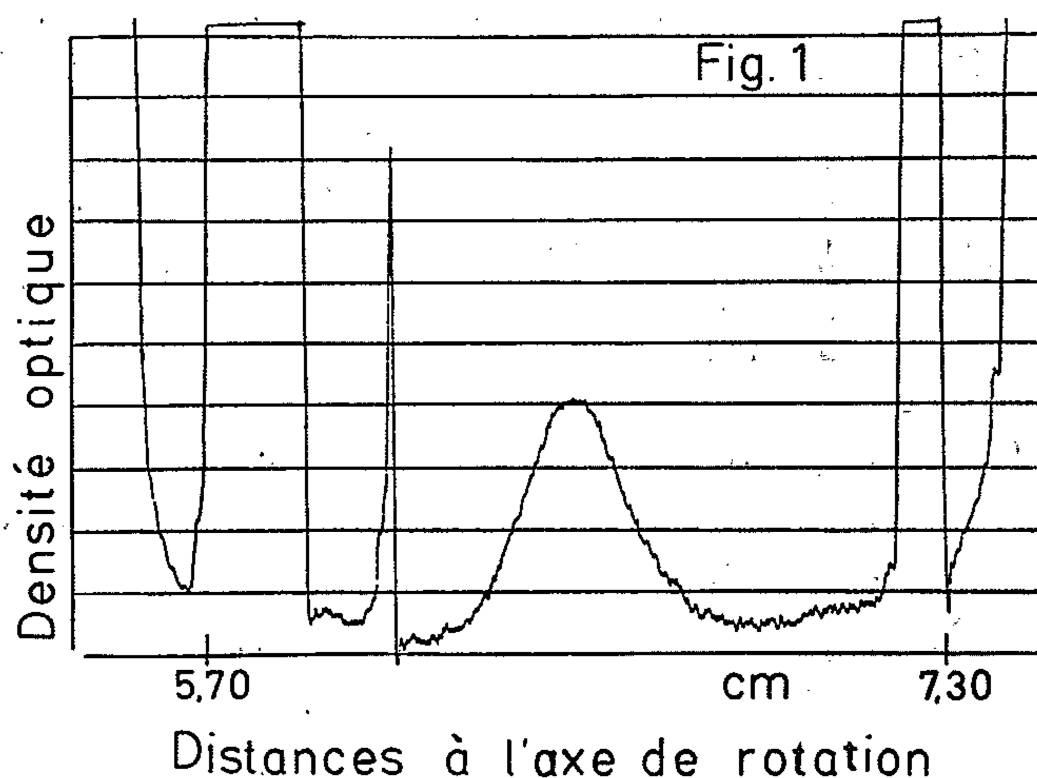
Description. — L'image optique de la cellule d'analyse est balayée, automatiquement et à des temps prédéterminés, par une fente de $0,1 \times 7\ \text{mm}^2$ placée contre la fenêtre d'un tube photomultiplicateur; celui-ci transmet à un enregistreur logarithmique une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse qu'il reçoit.

Un assemblage, de notre construction et réglable suivant trois axes à angles droits, permet de monter, comme sources de lumière, différents types de lampes : à xénon, mercure ou deutérium. Une fente fine (0,1 mm) délimite le faisceau lumineux. La longueur d'onde désirée s'obtient par interposition d'un ensemble de filtres optiques.

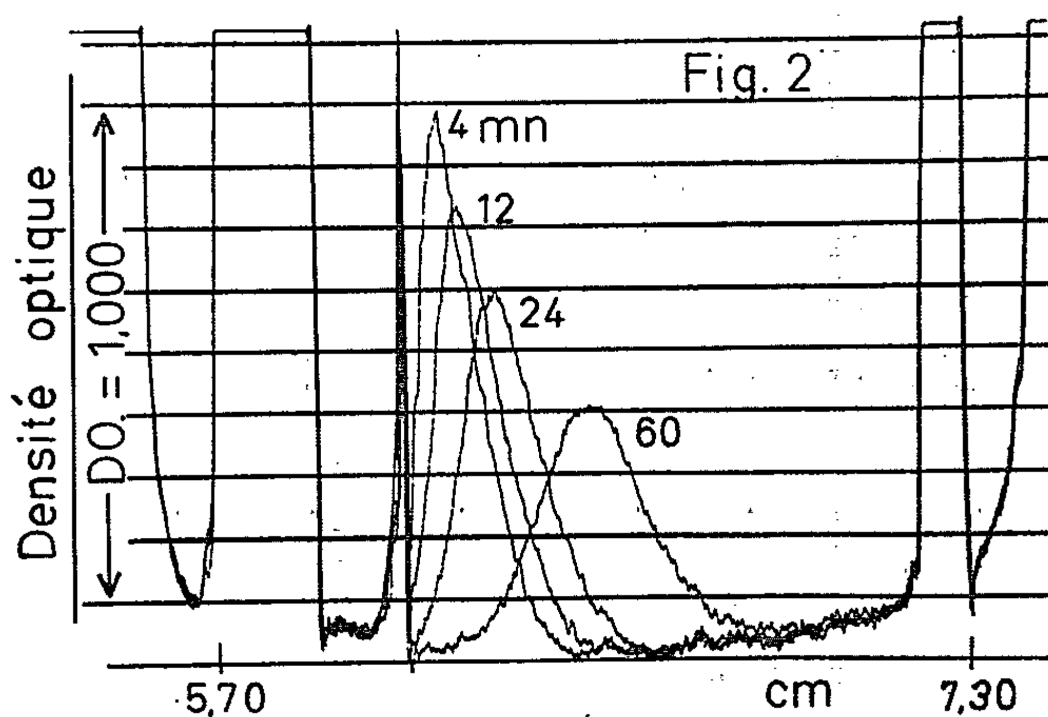
Le photomultiplicateur (RCA 1 P 28 ou Radiotechnique 150 UVP) est logé, avec un préamplificateur, dans un boîtier métallique solidaire d'un chariot qui est entraîné, à une vitesse de 4 mm/s, par une vis de précision mue par un moteur triphasé synchrone dont la vitesse angulaire est de 1000 t/mn. La démultiplication est assurée par un système de poulies

et de courroies. Toutes les surfaces de frottement sont montées sur des roulements à billes.

L'appareil enregistreur ([8]) est un servopotentiomètre logarithmique. Le signal y est amplifié puis détecté avant d'être électriquement filtré



afin d'éliminer les fréquences d'échantillonnage dues au mouvement du rotor. Un moteur synchrone, alimenté sur le même réseau que celui desservant le balayage, fait défiler, à 10 mm/s, le papier où s'enregistrent directement les variations de densité optique rencontrées suivant le rayon



de la cellule. La durée effective d'une transcription est de 8 s. Le grandissement global G (produit du grandissement optique par celui de l'enregistrement) est égal à $4\times$. D'autres valeurs de G, supérieures ou inférieures, peuvent être choisies.

La vitesse d'écriture est de 2 m/s, ce qui donne, pour une transition de pente infinie, une résolution réelle de 50 μ. Une définition meilleure, nécessaire à l'analyse des systèmes à l'équilibre thermodynamique, peut être obtenue par un autre choix des vitesses de balayage et d'enregistrement.

On tient compte des défauts d'éclairement en utilisant deux cellules montées avec des fenêtres prismatiques : l'une d'elles contient le solvant. La séparation des images s'effectue optiquement par un système de notre construction.

Fonctionnement. — Soit I, une valeur instantanée de l'intensité lumineuse reçue par la photocathode; elle se traduit sur la résistance anodique de charge du photomultiplicateur par une impulsion négative dont la taille est proportionnelle à I, indépendamment de la géométrie de la cellule pourvu qu'elle soit à parois radiales. La valeur du coefficient k de proportionnalité dépend de la tension appliquée aux dynodes du phototube et de la vitesse de rotation : aussi, ces paramètres doivent rester fixes.

Par construction, le stylet de l'enregistreur traduit la taille kI de l'impulsion par un déplacement, y, tel que, b étant une constante, on ait :

$$y = b \log(k\mathrm{I}).$$

Si l'on affecte de l'indice o les valeurs homologues correspondant à la zone de solvant, il vient

$$y_0 - y = b \log\left(\frac{\mathrm{I}_0}{\mathrm{I}}\right) = b\,(\mathrm{DO.}),$$

(DO.) désigne la densité optique de la solution à l'endroit considéré.

Le coefficient b représente donc la sensibilité du potentiomètre d'asservissement et peut s'exprimer en cm/u.DO. (centimètre par unité de densité optique). Par un simple changement de ce potentiomètre, on peut utiliser les valeurs de b suivantes : 2, 4 et 10 cm/u.DO.

Caractéristiques. — La précision sur la mesure de la distance séparant deux transitions à front raide (par exemple, bande de référence et ménisque air-solution) est égale à 7 °/₀₀, quelle que soit la distance considérée. La reproductibilité de l'axe des distances radiales est illustrée par la figure 2, où sont superposés les enregistrements d'une « bande » [7] d'hémoglobine obtenus à des temps différents (4, 12, 24 et 60 mn après avoir atteint la vitesse de régime de 59 780 t/mn.

Sur l'axe des densités optiques, l'échelle est linéaire depuis zéro jusqu'à 1,30 u. DO. Le pas mécanique des potentiomètres (un peu inférieur à 0,5 mm) limite à ± 1 % la plus grande précision possible qu'on puisse en attendre; pour l'instant, elle est, en fait, égale à ± 4 %.

Améliorations envisagées. — L'installation d'un système à double faisceau est en cours de montage : il utilise une photodiode auxiliaire et deux cellules standard afin d'amener à l'entrée de l'enregistreur logarithmique le signal I_0/I. Cet artifice permet de pallier les défauts optiques

et de mettre en évidence de faibles différences de coefficients de sédimentation et de diffusion. Parallèlement, nous espérons pouvoir atténuer les imperfections résiduelles de l'appareil enregistreur.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) T. SVEDBERG et H. RINDE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2677.
(2) H. K. SCHACHMAN, *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, 1959, p. 54.
(3) D. A. I. GORING et C. C. BRYSON, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1026.
(4) J. B. T. ATEN et A. SCHOUTEN, *J. Sc. Instr.*, 38, 1961, p. 325.
(5) S. HANLON, K. LAMERS, G. LAUTERBACH, R. JOHNSON et H. K. SCHACHMAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 99, 1962, p. 157.
(6) K. LAMERS, F. PUTNEY, I. Z. STEINBERG et H. K. SCHACHMAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 103, 1963, p. 379.
(7) J. VINOGRAD, R. BRUNER, R. KENT et J. WEIGLE, *Proc. N. A. S.*, 49, 1963, p. 902.
(8) BRUEL et KJAER, Copenhague, Danemark.

(Laboratoire de Biochimie physique,
Institut de Recherches sur les maladies du Sang,
Hôpital Saint-Louis, Paris.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le « lespécapitoside »; son identité avec l'homo-orientine.* Note (*) de M. **René-Raymond Paris** et Mlle **Simone Etchepare**, présentée par M. René Souèges.

Le lespécapitoside, C-flavonoside extrait des feuilles du *Lespedeza capitata* Michx, d'après ses propriétés physiques (point de fusion, R_f en chromatographie sur papier) et ses produits de dégradation en milieu oxydant se montre identique à l'homo-orientine du *Polygonum orientale* L. ([2]).

Le lespécapitoside a été extrait par l'un d'entre nous en 1962 des feuilles d'une Légumineuse Papilionacée, le *Lepedeza capitata* Michx. Il a été montré que cet hétéroside, présentant les réactions des dérivés flavoniques, non hydrolysable en milieu acide, devait être rattaché à la série des C-flavonosides. D'après les spectres ultraviolet et infrarouge et aussi d'après les produits de la fusion alcaline (phloroglucinol et acide protocatéchique) nous avons considéré cette substance comme une glycosyllutéoline proche de l'orientine. De nouvelles expériences ont été entreprises afin de confirmer cette hypothèse. Le produit préparé selon la méthode indiquée précédemment ([5]) a été purifié par plusieurs recristallisations dans de l'alcool à 30°; on a ainsi une poudre jaune pâle, se présentant au microscope sous forme de fines aiguilles. Le point de fusion est de 287-288° au bloc Maquenne, de 238-239° au tube capillaire fermé, de 250° au banc de Kofler et de 235° au microscope chauffant de Reichert; le produit se montre dextrogyre $[\alpha]_D$ (pyridine, $c = 0{,}89$) + 16°. Le spectre d'absorption en lumière ultraviolette (solution alcoolique à 1 pour 50 000) présente des maximums à 260, 270 et 356 mμ; il est modifié en présence de chlorure d'aluminium (λ_{max} 278 et 390 mμ) ou d'acétate de sodium (λ_{max} 273 et 368 mμ). Essayé avec plusieurs solvants, le lespécapitoside ne fournit qu'une seule tache en chromatographie sur papier (Arches n° 302, méthode ascendante $\theta = 20° \pm 1°$); le R_f est de 0,46 avec le butanol acétique de Partridge, de 0,39 avec le mélange acide acétique-eau (15-85) et de 0,72 avec le solvant acide acétique-eau (60-40).

Des résultats identiques ont été obtenus avec de l'homo-orientine (échantillons dus aux Professeurs Aritomi et Koeppen).

Nous avons déjà signalé qu'en milieu acide le lespécapitoside ne s'hydrolysait pas, mais donnait naissance à un produit de transformation ayant des réactions analogues. Le lespécapitoside en solution alcoolique est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique 2 N au bain-marie pendant 4 h. Après élimination de l'alcool par distillation, la solution aqueuse est épuisée à plusieurs reprises par du butanol, celui-ci est concentré à sec,

le résidu est repris à chaud par de l'alcool à 30°; par refroidissement se forme un précipité blanc jaunâtre qui, en chromatographie sur papier, se comporte comme l'orientine. Elle fournit en particulier une tache de R_f 0,41 avec le solvant de Koeppen [4] : butanol-acide acétique-eau (20-5-11). En milieu chlorhydrique il y a donc eu isomérisation du lespécapitoside en orientine qui est également une glycosyllutéoline.

Enfin, ont été appliquées au lespécapitoside différentes méthodes de dégradation en milieu oxydant (chlorure ferrique) du réducteur (acide iodhydrique), permettant de déterminer la structure des C-hétérosides, méthodes utilisées notamment par Hänsel [1] pour l'homo-orientine, par Koeppen [3] pour l'orientine et par nous-mêmes [6] pour l'aphloiol. Pour caractériser le sucre, 1 g de lespécapitoside a été chauffé à l'ébullition pendant 8 h avec 5 g de chlorure ferrique et 20 ml d'eau. La liqueur filtrée est purifiée par passages successifs sur des colonnes d'échangeurs d'ions (amberlites IR 120 et 5 R-4 B), l'éluat est concentré sous pression réduite à 1 ml. Cette solution est soumise à l'analyse chromatographique sur papier (dépôt de 10 µl) [solvants : butanol acétique de Partridge et pyridine-acétate d'éthyle et eau (2-1-2); révélateur : oxalate d'aniline].

On obtient ainsi des taches d'un sucre réducteur au même niveau que le glucose témoin. D'autre part, est effectuée une oxydation periodique suivant une technique analogue à celle de Hänsel [1] : 5 mg de lespécapitoside sont additionnés de 4 mg de periodate de sodium et de 0,2 ml d'eau; après 4 h est ajouté 0,2 ml d'une solution aqueuse à 2 % de borohydrure de sodium. Après 12 h, on acidifie par addition de 0,40 ml d'acide chlorhydrique à 10 % et l'on chauffe 15 mn au bain-marie bouillant. Avec cette solution est effectuée une analyse chromatographique sur papier; solvant : acétate d'éthyle, pyridine et eau (7-2-1) et butanol, pyridine et eau (6-4-3); révélateur : solution de periodate de sodium puis benzidine. Avec le lespécapitoside ont été obtenues des taches blanches sur fond bleu de même R_f que le glycérol.

Pour mettre en évidence la génine, le lespécapitoside a été traité par l'acide iodhydrique (1 g de substance + 10 ml d'acide iodhydrique de $d = 1,7$ + 6 g de phénol) au bain-marie pendant 6 h. La liqueur est ensuite versée dans 150 ml de soluté de bisulfite de sodium à 20 %. On obtient ainsi un précipité brun qui est purifié par recristallisation dans l'eau bouillante et l'alcool à 30°. Cette substance a les mêmes propriétés que la lutéoline, en particulier en ce qui concerne le R_f : 0,82 pour le mélange de Partridge, 0,13 pour l'acide acétique à 15 % et 0,56 avec l'acide acétique à 60 %.

Tous ces résultats confirment que le lespécapitoside est bien une C-glycosyl-lutéoline, correspondant à l'homo-orientine où la chaîne sucrée serait, d'après Koeppen [3], en position 6. Cet hétéroside est convertible en milieu acide en orientine ou 8-C-glycosyl lutéoline.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) R. Hänsel et H. Rimpler, *Archiv. Pharm.*, 296, 1963, p. 598.

(2) L. Horhammer, H. Wagner et F. Gloggengiesser, *Archiv. Pharm.*, 291, 1958, p. 126.

(3) B. H. Koeppen, *Z. Naturforsch.*, 19, 1964, p. 173.

(4) B. H. Koeppen, J. B. Smit et D. G. Roux, *Biochemical J.*, 83, 1962, p. 507.

(5) R. R. Paris et A. Charles, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 352.

(6) R. R. Paris et S. Etchepare, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5277.

*(Laboratoire de Matière médicale
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)*

BIOCHIMIE. — *Absorption d'acides gras et de monoglycérides marqués par un segment d'intestin de Rat* in situ. Note (*) de MM. **Guy Clément** et **Roger Paris**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les acides palmitique et laurique sont absorbés moins rapidement que les monoglycérides correspondants. Le palmitique s'incorpore préférentiellement dans les glycérides de la muqueuse lorsqu'il pénètre sous forme de monoglycéride, dans les phospholipides après passage sous forme libre. La muqueuse contient une monoglycéride-lipase active sur la monopalmitine. Des acides phosphatidiques seraient synthétisés à partir des mono- ou des diglycérides.

L'hydrolyse partielle des triglycérides (TG) dans le contenu intestinal et leur resynthèse au passage à travers la muqueuse sont des faits bien établis. Les recherches *in vitro* ont permis de montrer que cette resynthèse se fait soit à partir des acides gras libres *via* l'α-glycérophosphate ([1]), soit par acylation directe des monoglycérides (MG) ([2]). La ou « les » formes biochimiques de passage des graisses à travers la muqueuse ont été étudiées soit à l'aide du sac intestinal éversé ([3]), soit chez l'animal entier ([4]), donc, dans ce dernier cas, sans contrôle de la composition lipidique du milieu intestinal au moment de l'absorption.

Pour étudier le passage des graisses ainsi que les processus cellulaires dans des conditions aussi physiologiques que possible, nous avons mis au point une technique qui consiste à déposer et à laisser pendant 30 mn des constituants lipidiques dans un segment intestinal *in situ* chez un animal dont la sécrétion pancréatique et biliaire a été dérivée vers l'extérieur depuis 24 h; on introduit dans ce segment intestinal qui conserve toutes ses connexions nerveuses, sanguines et lymphatiques : 20 mg de lipides (α-monoglycérides, acides oléique et palmitique en quantités égales en moles), 1,5 ml de liquide de Ringer et 25 mg de sels biliaires; les expériences diffèrent entre elles par le constituant marqué : expérience I : acide palmitique (16-^{14}C, 2,5 μCi); expérience II : monopalmitine : glycérol (1-^{14}C, 0,5 μCi) et acide palmitique (9-10 ^{3}H, 2,5 μCi); expérience III : monolaurine : glycérol (1-^{14}C, 0,5 μCi) et acide laurique servant de traceur, déterminé par chromatographie gaz-liquide.

On a vérifié qu'il n'y a pas contamination des lipides de la muqueuse par ceux du contenu ni hydrolyse des triglycérides à chaînes longues dans la lumière intestinale et que les lipides introduits dans le segment d'intestin ont bien été absorbés (les lipides sériques et hépatiques sont radioactifs).

Résultats. — Distribution de la radioactivité (ou de l'acide laurique) (pour 100) en fin d'expérience : tableau I : par rapport à l'activité administrée (= 100); tableau II : entre les divers constituants lipidiques de la lumière et de la muqueuse intestinales.

TABLEAU I.

Expérience.	Lumière intestinale. Acides gras.	Lumière intestinale. Glycérol.	Muqueuse intestinale. Acides gras.	Muqueuse intestinale. Glycérol.	Différence. Acides gras.	Différence. Glycérol.
I......	48	–	21	–	31	–
II......	32	34,5	30	25	38	40,5
III.....	25 { L = 17 ; ML = 8 }	7	18 { L = 6 ; ML = 12 }	2,4	57	90,6

L, acide laurique libre; ML, monolaurine.

TABLEAU II.

	Expérience I. Lu.	Expérience I. M.	Expérience II. Lu.	Expérience II. M.	Expérience III. Lu.	Expérience III. M.
MG.........	3	5,8	88	49	24	22
DG.........	2,8	8,9	4	12	25	16
TG.........	2,5	4,1	0,5	24	4	24
AGL........	89,3	40,9	2	8	39	13
PL.........	2,4	40 (AP = 10)	5	9 (AP = 6)	8	25 (AP = 16)
$\frac{TG}{PL}$..........	–	$\frac{4}{40}$	–	$\frac{24}{9}$	–	$\frac{24}{25}$

Lu, lumière intestinale; M, muqueuse intestinale; MG, monoglycérides; DG, diglycérides; TG, triglycérides; AGL, acides gras libres; PL, phospholipides; AP, acides phosphatidiques.

Formes de passage. — 1° L'acide palmitique est davantage absorbé sous forme de monopalmitine que sous forme libre puisque, dans la lumière intestinale il reste 32 % de l'activité administrée dans le premier cas et 48 % dans le second (tableau I). Cette constatation prend toute sa valeur du fait que la monopalmitine déposée dans le segment d'intestin est peu hydrolysée (88 % de l'activité sont sous forme de MG) et qu'elle est passée comme telle (c'est le constituant le plus radioactif dans la muqueuse comme dans la lumière et son rapport isotopique acides gras/glycérol est resté inchangé).

2° La monolaurine, par contre, est hydrolysée dès la lumière intestinale — fait encore inexpliqué en l'absence de suc pancréatique —. On note la présence d'acide laurique à l'état libre et une forte diminution du pourcentage d'activité du glycérol.

Cependant, comme le rapport acide laurique/monolaurine varie en sens inverse dans la lumière et dans la muqueuse (17/8 et 6/12 respectivement) on peut conclure que l'acide laurique est, comme l'acide palmitique, moins absorbé sous forme libre que sous forme de MG.

3° Si, d'une façon générale, les acides gras libres étaient absorbés moins rapidement que les MG, étant donné qu'on a déposé dans le segment d'intestin un mélange de palmitique et d'oléique, on devrait voir augmenter

le rapport acides gras libres/MG dans le contenu après 30 mn. Or, ce rapport diminue : il passe de 2 à 1,5. Comme l'acide palmitique est absorbé moins rapidement que la monopalmitine, on doit conclure que l'acide oléique libre a été absorbé préférentiellement à l'acide palmitique.

Biosynthèse des glycérides et des phospholipides dans la muqueuse. — Les rapports isotopiques acides gras/glycérol dans l'expérience II (monopalmitine marquée) ont pour valeurs (moyennes sur quatre expériences) : MG (régime) = 5; MG (lumière) = 4,5; et dans la muqueuse, MG = 4,7, DG et TG = 6 et 7,5 respectivement.

Le rapport isotopique croît des MG aux DG et TG montrant une synthèse de DG et TG à partir de monopalmitine et d'acides gras marqués; ces derniers proviennent de l'hydrolyse d'une partie de la monopalmitine marquée. Nos expériences apportent ainsi une nouvelle preuve de l'existence d'une monoglycéride-lipase dans la muqueuse ([5]), elles montrent que cet enzyme agit *in vivo* sur la monopalmitine.

L'examen des rapports TG-PL (tableau II) montre une incorporation préférentielle de l'acide palmitique dans les TG lorsqu'il pénètre dans la muqueuse sous forme de monopalmitine (expérience I) et dans les phospholipides lorsqu'il pénètre sous forme libre (expérience II).

Enfin, contrairement aux conclusions d'expériences faites *in vitro* ([6]), le fait que les acides phosphatidiques présentent un rapport isotopique voisin de celui des MG et DG serait en faveur d'une synthèse directe des acides phosphatidiques à partir des DG, ou des MG *via* les acides lysophosphatidiques comme il a été suggéré dans le cas du cerveau ([7]).

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) G. C. Buell et R. Reiser, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 217.
([2]) B. Clark et G. Hübscher, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 479.
([3]) H. C. Tidwell et J. M. Johnston, *Arch. Biochem. Biophys.*, 89, 1960, p. 179.
([4]) V. P. Skipski, M. G. Morehouse et H. J. Deuel Jr., *Arch. Biochem. Biophys.*, 81, 1959, p. 93.
([5]) R. R. Di Nella, H. C. Meng et C. R. Park, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 3076.
([6]) S. B. Weiss et E. P. Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3550.
([7]) L. E. Hokin et M. R. Hokin, *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 176.

(*Laboratoire de Physiologie animale et de la Nutrition de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature et rôle des acides aminés soufrés de la lévane-sucrase de* B. Subtilis. Note (*) de M. **Georges Rapoport**, Mlle **Yvonne Joyeux** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

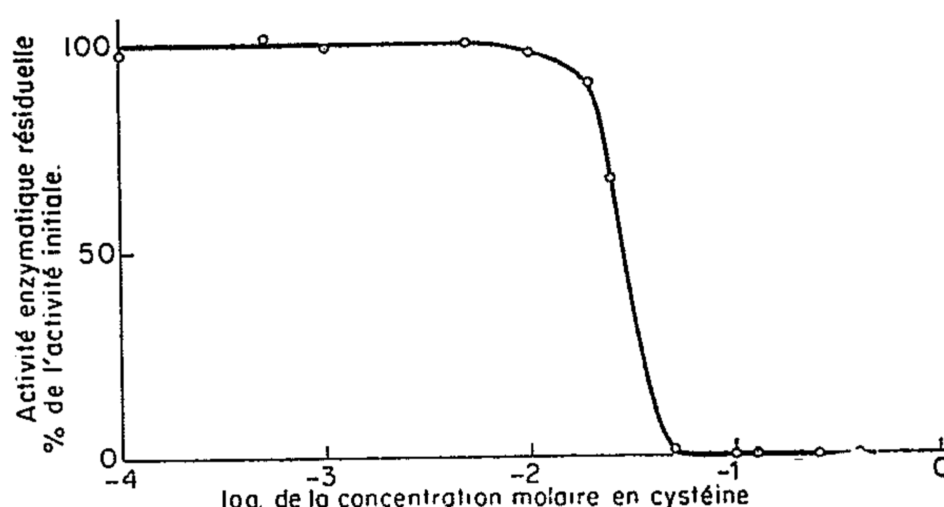
La lévane-sucrase de *Bacillus subtilis* (L. S.) ne contient pas de groupement sulfhydryle libre. La réduction par les thiols provoque une perte totale d'activité enzymatique. Après réduction par la cystéine, l'activité enzymatique peut être en partie récupérée par élimination de l'agent réducteur. L'analyse des acides aminés soufrés, réalisée après précipitation de l'enzyme marquée au ^{35}S à l'aide d'un sérum de Lapin anti-L. S., indique la présence d'un résidu de cystine et de 10 résidus de méthionine par molécule d'enzyme.

Un grand nombre d'enzymes exigent la présence de groupements sulfhydryles libres pour exercer leur activité. Ces groupements, parfois inacessibles aux réactifs spécifiques [PMB ([1]), iodacétamide], peuvent être démasqués après dépliement de la protéine par action de l'urée. De plus, Vallée et coll. ont montré avec la carboxypeptidase A ([2]) qu'un groupement SH peut être masqué par un ion métallique et ne devenir titrable qu'après dialyse de la protéine contre un agent complexant les métaux. D'autre part, la réduction par les thiols (cystéine, acide thioglycolique, mercaptoéthanol) est largement utilisée pour déterminer si la présence de ponts disulfures est essentielle à l'activité enzymatique. Dans ce cas, comme il a été observé avec la ribonucléase de pancréas [([3]), ([4])] et le lysozyme ([5]), l'activité enzymatique peut, dans certaines conditions, être en grande partie régénérée par réoxydation en présence d'oxygène, dilution ou dialyse de la protéine réduite. Jusqu'à présent, l'analyse des enzymes exocellulaires bactériennes obtenues à l'état pur montre qu'elles renferment de faibles quantités d'acides aminés soufrés, en particulier qu'elles possèdent très peu de résidus de cystéine ([6]).

La lévane-sucrase est une enzyme essentiellement exocellulaire induite dans les cultures de *B. subtilis* (souche BS 5) par le saccharose. La purification totale de la L. S. exocellulaire à partir du milieu de culture a été décrite récemment ([7]). Nous étudions ici les acides aminés soufrés présents dans la molécule d'enzyme. Nous avons d'abord observé que l'enzyme ne possède pas de groupement SH détectable par la méthode spectrophotométrique de Boyer au moyen du PMB ([8]), en absence ou en présence d'urée 6 M. Des expériences récentes ([9]) ont montré que l'ion ferrique protège la lévane-sucrase contre la dénaturation par la chaleur. Nous avons donc dialysé l'enzyme contre une solution d'éthylène-diamine-tétraacétate de sodium 1.10^{-3} M et fait réagir la protéine ainsi dialysée à la concentration de 0,40 mg/ml avec le PMB en présence d'urée 8 M. Dans ces conditions, nous n'avons pas constaté la formation de mercaptide. Nous avons aussi fait réagir la lévane-sucrase avec un

large excès d'iodacétamide ^{14}C pendant 3 h à 0°C en présence d'urée 8 M. Après dialyse extensive de la préparation, nous n'avons pas détecté de radioactivité significative dans la protéine. Ces résultats écartent de façon définitive l'existence de groupements SH libres.

Nous avons alors recherché si l'activité enzymatique n'exigeait pas l'intégrité des ponts disulfures. Nous avons donc effectué une réduction de la lévane-sucrase par les thiols. La figure 1 montre la variation de l'activité enzymatique observée en fonction de la concentration en cystéine. L'activité diminue rapidement à partir de 1.10^{-2} M et devient nulle à 5.10^{-2} M. L'activité enzymatique disparaît également entièrement par réduction de la protéine au moyen de l'acide thioglycolique et du mercapto-éthanol à la concentration de $2{,}5.10^{-1}$ M.



Pour éprouver la réversibilité de l'action des thiols, nous avons mis l'enzyme (0,5 unité L. S./ml) au contact de la cystéine (5.10^{-1} M) pendant 30 mn à 0°C en tampon phosphate 5.10^{-2} M à pH 6,0. Nous avons vérifié que, dans ces conditions, l'activité enzymatique est entièrement supprimée. Après dialyse prolongée au froid contre ce même tampon la moitié de l'activité initiale est récupérée. Cependant la régénération de l'activité après réduction par l'acide thioglycolique et le mercaptoéthanol est inférieure à 10 %.

L'hydrolysat total de lévane-sucrase, analysé par chromatographie sur papier, contient de la méthionine et une petite quantité de cystine révélées au moyen du réactif à l'iodoplatinate ([10]). Nous avons effectué l'analyse quantitative des acides aminés soufrés en préparant de l'enzyme à partir d'une culture bactérienne obtenue en présent de ^{35}S. La culture a été réalisée sur 1 l de milieu minéral ([7]) contenant 6 % de saccharose et $1{,}1.10^{-3}$ M de sulfate de sodium ^{35}S (radioactivité spécifique : 9,1 mc/mM). Nous avons négligé la quantité de soufre apporté par les bactéries au cours de l'ensemencement, celui-ci étant réalisé au 1/200e. L'enzyme produite a d'abord été partiellement purifiée selon la technique habituelle jusqu'au stade fraction C [précipitation entre 65 et 95 % de saturation en sulfate d'ammonium ([7])]. La préparation ainsi obtenue possède une activité spécifique de 1000 u. L. S. par milligramme d'azote. L'enzyme a été ensuite précipitée à partir de cette préparation par un sérum anti-L.S.

pure. Le tableau I indique la radioactivité mesurée dans les culots de centrifugation. Nous avions montré antérieurement que le sérum anti-L.S. pure ne réagit pas avec une préparation de protéines obtenues au même stade de purification à partir d'une culture non induite. Nous voyons ici que les contrôles faits en incubant l'enzyme avec un sérum non immun ont été négatifs. Nous avons donc bien obtenu une précipitation spécifique de la lévane-sucrase. On en déduit la radioactivité incorporée par unité d'enzyme.

TABLEAU I.

Précipitation de L. S. marquée par ^{35}S *au moyen de deux sérums de Lapin.*

La précipitation est réalisée dans la zone du point d'équivalence ([11]) pour deux unités L. S., dans 1 ml de tampon phosphate 0,05 M à pH 6,5. Après 30 mn d'incubation à 37°C, le mélange est laissé 24 h à + 4°C. Le précipité obtenu, recueilli par centrifugation (10 mn à 10 000 g), lavé deux fois par de l'eau physiologique, est redissous dans 0,2 ml de soude 0,1 N. Le comptage est effectué sur 0,1 ml.

Sérums utilisés.	Radioactivité dans le précipité. (coups/mn).
Anti-L. S. pure	5 080
Non immun	388
Sans sérum	318

Connaissant la radioactivité spécifique du soufre, l'activité spécifique de l'enzyme pure (2 500) et son poids moléculaire (40 000) ([7]), nous pouvons calculer le nombre d'atomes de soufre par molécule de protéine. De deux expériences nous avons déduit la valeur de 12 à 13 atomes de soufre par molécule de lévane-sucrase.

Nous avons ensuite déterminé la nature des acides aminés soufrés. Pour cela, le précipité L. S.-sérum anti-L. S. pure, après oxydation performique, a été hydrolysé (HCl 6N, 100°, 15 h en tube scellé). La séparation des acides aminés a été réalisée par chromatographie sur papier Whatman n° 4 [solvant : phénol-isopropanol-eau, 70 : 5 : 25 ([10])]. Les acides aminés marqués ont été localisés par autoradiographie. Nous avons décelé trois taches, correspondant respectivement à l'acide cystéique, la méthionine sulfoxyde et la méthionine. La radioactivité des trois composés est indiquée dans le tableau II. Le fait de retrouver de la méthionine

TABLEAU II.

Répartition de la radioactivité dans les acides aminés soufrés provenant de l'hydrolysat total du précipité ^{35}S *L. S.-sérum anti-L. S., oxydé par l'acide performique.*

	Radioactivité totale (coups/mn).
Acide cystéique	1 070
Méthionine sulfoxyde	875
Méthionine	4 445

dans l'hydrolysat acide d'une protéine oxydée a déjà été observé par Ray et Koshland ([12]) et Floyd et coll. ([13]).

En raison de l'absence de cystéine, nous pouvons attribuer entièrement l'obtention d'acide cystéique à l'oxydation de la cystine de la molécule de lévane-sucrase. Le rapport méthionine/cystine ainsi obtenu est de 4,9, ce qui correspond bien à la présence de 12 atomes de soufre par molécule d'enzyme, à savoir : 10 résidus de méthionine et un résidu de cystine.

Pour montrer le rôle de la méthionine dans l'activité catalytique, nous avons oxydé la lévane-sucrase selon la technique de Koshland ([14]) au moyen de l'eau oxygénée. Après 20 h de contact à 0°C avec H_2O_2, 1.10^{-2} M, nous n'avons pas constaté de variation de l'activité enzymatique. L'intervention d'une méthionine dans le site actif de la lévane-sucrase est, par conséquent, peu probable.

La lévane-sucrase possède un pont disulfure dont la rupture entraîne la perte d'activité enzymatique. Il reste à déterminer s'il s'agit d'un pont inter- ou intracaténaire.

La récupération d'une partie de l'activité enzymatique par élimination de l'agent réducteur vient s'ajouter aux nombreux résultats semblables obtenus avec d'autres enzymes, qui étayent solidement l'hypothèse selon laquelle la structure tertiaire de la protéine est déterminée en grande partie par sa structure primaire ([15]).

(*) Séance du 23 mars 1964.

([1]) PMB : *p*-mercuribenzoate de sodium.

([2]) B. L. Vallée, T. L. Coombs et F. L. Hoch, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, PC 45.

([3]) F. H. White Jr., *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 383.

([4]) C. B. Anfinsen et E. Haber, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1361.

([5]) K. Imai, T. Takagi et T. Isemura, *J. Biochem.* (Tokio), 53, 1963, p. 1.

([6]) M. R. Pollock et M. H. Richmond, *Nature*, 194, 1962, p. 446.

([7]) R. Dedonder, E. Jozon, G. Rapoport, Y. Joyeux et A. Fritsch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.

([8]) P. D. Boyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4331.

([9]) Résultats non publiés.

([10]) G. Toennies et J. J. Kolb, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 823.

([11]) Y. Joyeux et R. Dedonder, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2880; 255, 1962, p. 608.

([12]) W. J. Ray et D. E. Koshland Jr, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2493.

([13]) N. F. Floyd, M. S. Cammaroti et T. F. Lavine, *Arch. Biochem. Biophys.*, 102, 1963, p. 343.

([14]) D. E. Koshland Jr, *Annals N. Y. Acad. Sc.*, 103, 1963, p. 630.

([15]) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mlle B. Henon, et l'aide du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Corrélation entre l'apport protéique et le niveau cellulaire d'acide ribonucléique messager* (1). Note (*) de Mlles **Christiane Quirin**, **Monique Jacob** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Le jeûne protéique entraîne une baisse de l'incorporation des acides aminés dans la fraction ribosomique du foie de rat. Le retour à une alimentation protéique rétablit cette activité. Les résultats suggèrent que le jeûne protéique provoque une réduction du taux de l'acide ribonucléique (RNA) messager. A l'opposé l'apport protéique stimule la biosynthèse de cet RNA.

Au cours de recherches antérieures, nous avons constaté qu'à la suite d'un jeûne protéique parallèlement à la réduction de la quantité des RNA dans les diverses fractions subcellulaires, la répartition des bases puriques et pyrimidiques est modifiée dans la fraction microsomale (2). Les données récentes concernant la labilité, la localisation et le rôle du RNA messager dans la biosynthèse des protéines [(3), (4), (5)] nous ont conduit à penser que le changement qualitatif du RNA ribosomal mis en évidence au cours du jeûne protéique pourrait être dû à une disparition partielle du RNA messager. Une telle hypothèse était en bon accord avec les constatations faites dans notre laboratoire concernant les variations de l'activité du RNA polymérase au cours d'une réalimentation faisant suite à un jeûne protéique [(6), (7)]. Aussi, il nous a paru intéressant de chercher un changement éventuel de la charge des ribosomes en RNA messager en fonction de l'apport protéique en étudiant l'incorporation des acides aminés *in vitro* dans un système acellulaire provenant d'animaux ayant été soumis à un jeûne protéique. Nos essais ont porté sur des rats Wistar d'une souche très homogène, issus de croisements répétés entre frères et sœurs et groupés par lots du même sexe et d'une même portée. Dans une première série expérimentale, la moitié du lot recevait un régime standard et l'autre était soumise à une diète ne contenant pas de protéines mais assurant tous les besoins énergétiques, durant une à quatre semaines. Dans une deuxième série expérimentale, les animaux étaient groupés en trois lots : l'un recevant un régime normal, le second soumis à un jeûne protéique et le troisième réalimenté pendant 8 jours après un jeûne protéique de 7 à 21 jours. Les détails techniques concernant le régime ont été donnés ailleurs (8). La préparation des ribosomes de foie ainsi que l'incorporation de leucine-^{14}C dans leurs protéines ont été effectuées selon la méthode de A. Korner (9) comme suit. Le foie, broyé dans 5 volumes de saccharose 0,25 M, a été soumis tout d'abord à une centrifugation de 20 000 t/mn pendant 10 mn (rotor 30 de Spinco L) pour éliminer les noyaux, les mitochondries et les débris cellulaires. Une fraction de cet homogénat a été centrifugée à 38 000 t/mn pendant 2 h (rotor 40 de

Spinco L) pour fournir la fraction soluble du surnageant contenant les enzymes de transfert et d'incorporation des acides aminés dans les protéines. La majeure partie du surnageant obtenu après la centrifugation de 20 000 t/mn, à laquelle on a ajouté du désoxycholate de concentration finale 0,35 %, a été centrifugée à 38 000 t/mn, comme indiqué plus haut, donnant ainsi le culot des ribosomes et polysomes. La composition finale de 1 ml du milieu ayant servi pour l'étude de l'incorporation de leucine-^{14}C était la suivante : tampon tris pH 7,5, 0,03 M; Cl_2Mg, 0,005 M; ClNa, 0,05 M; Clk, 0,08 M; ATP, 0,005 M; GTP, 0,0006 M; DL-leucine-^{14}C, 0,34 μCi (activité spécifique : 30,2 mCi/mM); saccharose, 0,062 M; environ 1 mg de ribosomes et 1 mg de la fraction soluble du foie de rat normal.

Les incubations sont effectuées à 37° pendant 1 h. La réaction est bloquée par l'addition de TCA 5 %. On détermine la radioactivité du matériel acidoprécipitable après plusieurs lavages au TCA 5 % contenant de la leucine non radioactive, une hydrolyse en présence de NaOH 2 N et une extraction à 90° dans du TCA 5 %. La radioactivité du résidu de ces traitements a été déterminée à l'aide du compteur à scintillation Tri-Carb Packard. Les résultats de nos essais sont consignés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Effet du jeûne protéique sur l'incorporation de leucine-^{14}C dans les protéines ribosomales.

(Valeurs exprimées en coups par minute par milligramme de protéine ribosomale).

	Expériences.				
	1.	2.	3.	4.	5.
Témoins	975	1 466	941	898	715
Jeûneurs	129	440	505	513	560

TABLEAU II.

Effet du jeûne protéique et de la réalimentation sur l'incorporation de leucine-^{14}C dans les protéines ribosomales.

(Valeurs exprimées en coups par minute par milligramme de protéine ribosomale).

	Témoins.	Après jeûne protéique.	Après réalimentation.
Expérience 6	888	399	863
» 7	798	282	736
» 8	650	353	920

Il ressort de l'examen de ces tableaux que le jeûne protéique entraîne une réduction considérable de l'aptitude de la fraction ribosomale d'incorporer les acides aminés. Nous avons vérifié que ce phénomène ne dépend pas de la source d'enzyme pH 5 ou du RNA de transfert, ayant utilisé

dans toutes les expériences l'enzyme pH 5 et le RNA de transfert de foie normal.

Le retour à un régime protéique, après la période de carence, entraîne un changement très net de l'incorporation des acides aminés dans le système acellulaire : la valeur de cette incorporation devient sensiblement égale à la normale. Dans la mesure où l'on peut affirmer actuellement que l'incorporation d'acides aminés dans le système acellulaire du type Zamecnik-Hoagland reflète la richesse de l'ensemble des ribosomes d'un tissu en RNA messager, il ressort de nos résultats que le jeûne protéique prolongé s'accompagne d'une réduction de la charge en RNA messager des ribosomes et que le retour à une alimentation protéique stimule la reconstitution du RNA messager et rétablit l'activité de synthèse protéique des polysomes. Une telle interprétation est en accord avec les faits déjà mentionnés d'un accroissement de l'activité polymérasique quand on retourne à un régime riche en protéines après un jeûne protéique.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) Travail effectué avec la subvention NB-03083 de l'U. S. Public Health Service, avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique au titre de la Biologie moléculaire et avec l'aide de l'Institut National d'Hygiène à Paris.

(2) J. D. Weill, M. Ledig et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 430.

(3) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.

(4) S. Spiegelman, B. D. Hall et R. Storck, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1135.

(5) S. Gros, H. Hiatt, W. Gilbert, C. G. Kurland, R.W. Risebrough et J. D. Watson, *Nature*, 190, 1961, p. 581.

(6) P. Mandel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 46, 1964, p. 43.

(7) P. Chambon, J. D. Weill et P. Mandel, non publié.

(8) P. Mandel, M. Jacob et L. Mandel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 80.

(9) *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 168.

(*Institut de Chimie biologique*
de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

MICROBIOLOGIE. — *Synthèse de substances du groupe des gibbérellines par des bactéries.* Note (*) de MM. **Bernard Montuelle** et **Louis Cheminais**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des bactéries isolées de tissus végétaux sains et cultivées en présence de tryptophane élaborent des substances du groupe des gibbérellines.

Si les gibbérellines ont été souvent isolées des végétaux supérieurs, ces substances n'ont au contraire été que très rarement mises en évidence dans les produits du métabolisme bactérien.

Vancura [1] a montré qu'elles existaient dans les cultures d'*Azotobacter chroococum.* Rivière [2] a provoqué l'élongation de plantules de pois nain en pulvérisant directement sur le feuillage des filtrats de culture de bactéries du sol (*Alcaligenes* sp., *Achromobacter* sp., *Flavobacterium invisibile, Bacillus brevis, Nocardia* sp.).

Des travaux récents ont établi, d'autre part, que des phytohormones de type auxinique pouvaient être synthétisées par des micro-organismes de la rhizosphère du blé [2], par des *Rhizobium* [3] ou des bactéries isolées d'organes végétaux [4]. Ces résultats ont été obtenus en utilisant un bouillon nutritif de composition voisine de celle qui avait été retenue pour l'étude du *Bacterium tumefaciens* [5].

Pour la recherche des substances de type « gibbérellines » nous avons repris ce milieu qui contient notamment, outre des sels minéraux, du glucose (0,25 %), du pyruvate de sodium (0,5 %) et du tryptophane (0,05 %). Nous y avons ensemencé, séparément et dans un grand volume, six espèces bactériennes qui provenaient toutes d'isolements réalisés à partir d'organes végétaux sains [6] : *Bacillus licheniformis, B. pumilus* et *B. cereus* (pomme de terre), *B. megatherium* (carotte), *Pseudomonas* sp. (chou-navet) et *Flavobacterium* sp. (chicorée).

Après 45 jours d'incubation à 37°C les bouillons de culture, centrifugés et filtrés, sont soumis aux méthodes habituelles d'extraction des gibbérellines [7] : adsorption sur charbon-célite, reprise par l'acétone et l'acétate d'éthyle à pH acide et neutre et enfin concentration du solvant. Une faible partie de ce dernier est soumise ensuite, en chromatographie ascendante, à l'action d'un éluant — benzène (3), pyridine (6), ammoniaque (1) — choisi de façon à éviter des interférences avec les dérivés indoliques susceptibles d'avoir été entraînés. Les fragments de papier correspondant à la migration des gibbérellines sont repris par un petit volume de solution tampon (pH 6,2).

Pour mettre en évidence dans ces extraits les substances du groupe des gibbérellines nous avons eu recours à l'épreuve d'élongation de portions bien définies de jeunes feuilles d'avoine [8]. Nous avions auparavant

vérifié la spécificité de cette méthode en nous assurant que l'acide indole-acétique ne donnait aucune réponse. Naturellement, pour permettre les comparaisons, toutes les opérations indiquées ont été aussi effectuées en partant d'un milieu de culture non ensemencé.

Les allongements moyens des feuilles d'avoine déterminés par les différentes espèces étudiées dépassent la valeur correspondante du témoin (4mm) de : 2,2 mm pour *Bacillus megatherium*; 3,6 mm pour *Flavobacterium sp.;* 3,8 mm pour *Pseudomonas* sp.; 5,7 mm pour *Bacillus pumilus*; 7,1 mm pour *B. licheniformis* et 10,4 mm pour *B. cereus*.

Il existerait donc dans les produits du métabolisme de toutes les bactéries citées ci-dessus des substances stimulatrices de l'allongement de la feuille d'avoine. La méthode d'extraction, la purification chromatographique et la spécificité des essais biologiques conduisent à penser que ces substances sont des gibbérellines.

Ainsi des bactéries cultivées en présence de tryptophane, dans un milieu identique à celui qui permet la synthèse de dérivés auxiniques, élaboreraient des composés très complexes du groupe des gibbérellines. Celles-ci participeraient donc aussi bien au métabolisme des végétaux supérieurs qu'à celui des bactéries; ceci pourrait faciliter l'étude des voies de synthèse des gibbérellines en biologie générale.

Enfin, c'est avec le *Bacillus licheniformis* et le *B. cereus* qu'on obtient les plus forts allongements des feuilles d'avoine; or, notons-le, ces deux espèces sont aussi celles que nous avons le plus souvent isolées des tissus des plantes supérieures.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) V. VANCURA, *Nature*, 192, 1961, p. 88-89.
(2) J. RIVIÈRE, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 303-314.
(3) C. BULARD, B. GUICHARDON et J. RIGAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 150-157.
(4) B. MONTUELLE, *Bull. Soc. Bot. Nord de la France*, 16, 1963, p. 13-15.
(5) A. BERTHELOT et G. AMOUREUX, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 537-539.
(6) B. MONTUELLE et H. BEERENS, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964 (sous presse).
(7) C. A. WEST et B. O. PHINNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2424-2427.
(8) J. VAN OVERBEEK et L. DOWDING. *Plant growth regulation* (*Fourth international conference*, Iowa State Univ. Press, 1961, p.657-663).

(*Institut de Botanique*, 14 *bis*, *rue Malus, Lille, Nord.*)

VIROLOGIE. — *Relations ultrastructurales d'un virus et du chondriome : comparaison de l'évolution virale dans les cellules* BHK 21/13, *dans les cellules cancéreuses induites par celles-ci et dans les cellules* H 54. Note (*) de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Pierre Lépine.

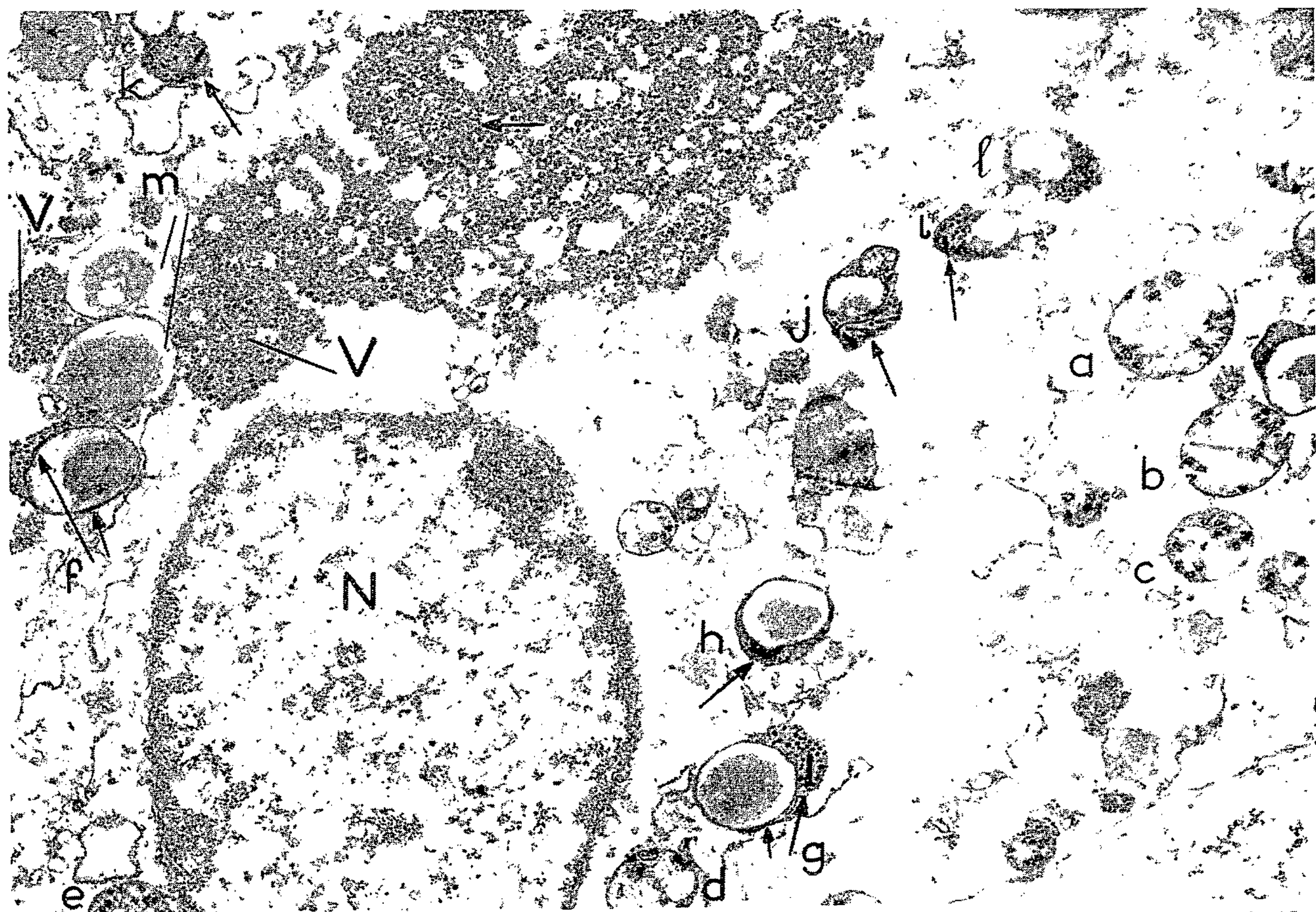
La souche BHK 21/13 peut produire, par inoculation intrapéritonéale chez le Hamster syrien, d'énormes cancers à évolution aiguë; à partir de ceux-ci, une souche de cellules cancéreuses H 54 est isolée ([1]). Or, un virus se perpétue dans les cellules de notre sous-lignée BHK 21/13 : il est donc possible de conduire une étude comparative de l'évolution des ultrastructures et de ce virus dans les cellules BHK 21/13, dans les cancers produits par elles chez le Hamster, enfin dans les cellules cancéreuses de la lignée de retour H 54. Cette étude montre qu'il existe des rapports étroits entre le développement du virus en cause et l'évolution du chondriome qui finalement dégénère en grande partie; elle montre aussi que le virus subit d'importantes variations morphologiques pendant le stade cancer solide, chez le Hamster, variations qui s'atténuent ou disparaissent dans les subcultures H 54.

1. L'observation par microscopie électronique de la sous-lignée BHK21/13 entretenue dans les conditions habituelles (milieu ETC), révèle la présence d'un virus associé, latent, en général peu abondant : quelques virions dans de rares vacuoles. Mais une circonstance expérimentale a vraisemblablement modifié l'état d'équilibre du virus dans la sous-lignée. Celle-ci a été soumise à huit trypsinations consécutives espacées seulement de deux jours; sans devenir pour autant réellement cytopathogène, mais sortant néanmoins de son état latent, le virus s'est multiplié dès lors beaucoup plus abondamment, formant de grosses enclaves cytoplasmiques et altérant le chondriome. Cette virogenèse massive, dans une cellule qui n'entre pas en lyse, rend favorables les conditions de l'observation, les stades d'évolution étant nombreux et groupés.

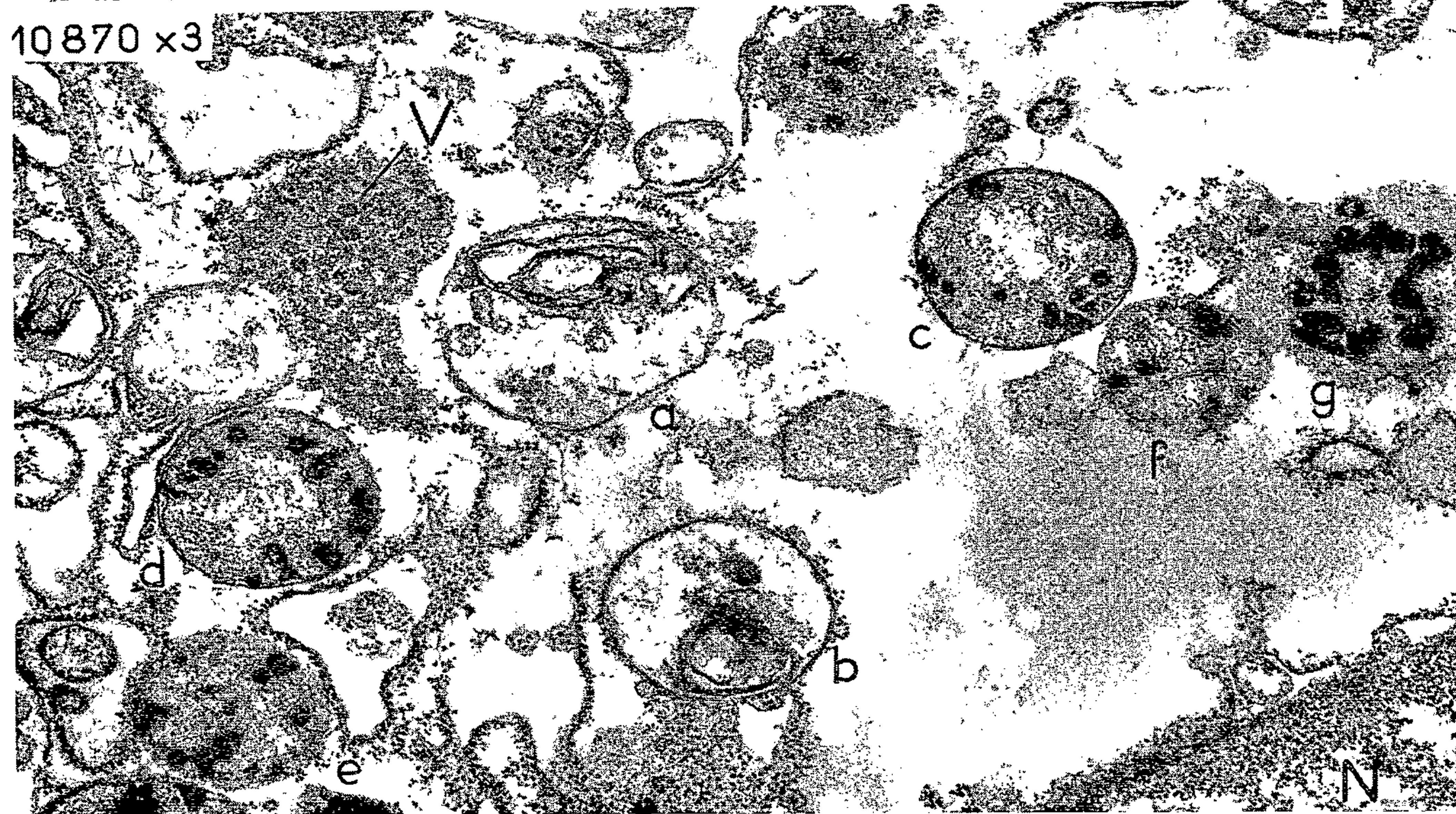
Nous n'étudions pas, dans cette Note, les homologies de ce virus avec ceux décrits chez le Hamster ([2]); nous ferons cependant mention des caractéristiques suivantes : développement rapide, la grande majorité des cellules BHK 21/13 en culture sur verre étant fortement infectée en deux jours; exclusivement cytoplasmique, sans formes libres extracellulaires; édification de grosses enclaves ne prenant pas la réaction nucléale de

Explication des Figures.

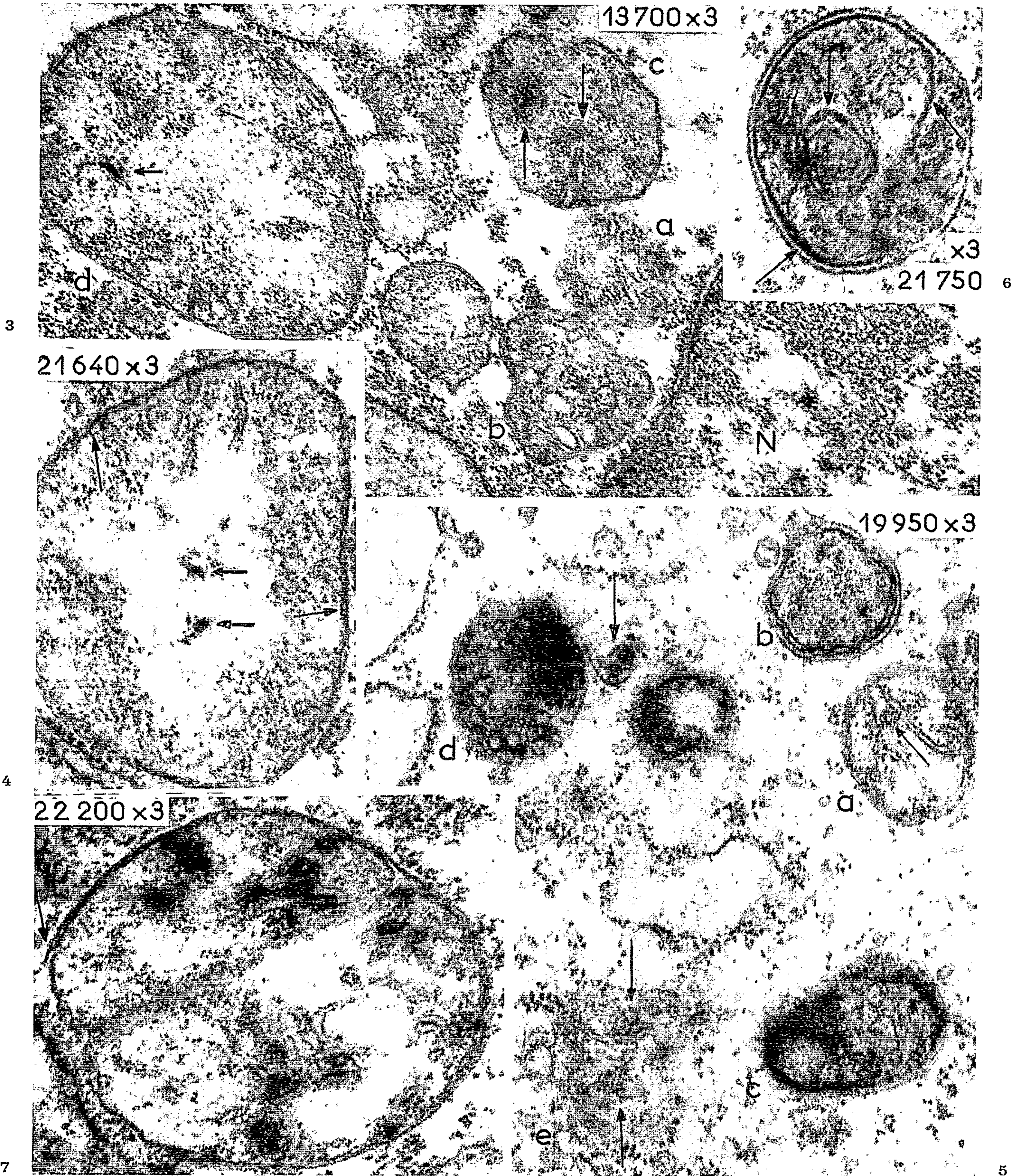
Gr, granules; L, enclave lipidique; M, mitochondrie; N, noyau; V, virus. *Fixation* : Pallade-Millonig; *inclusion* : Epon; *coloration* : acétate d'uranyle alcoolique; microscope électronique Hitachi. Explications dans le texte.



1



2



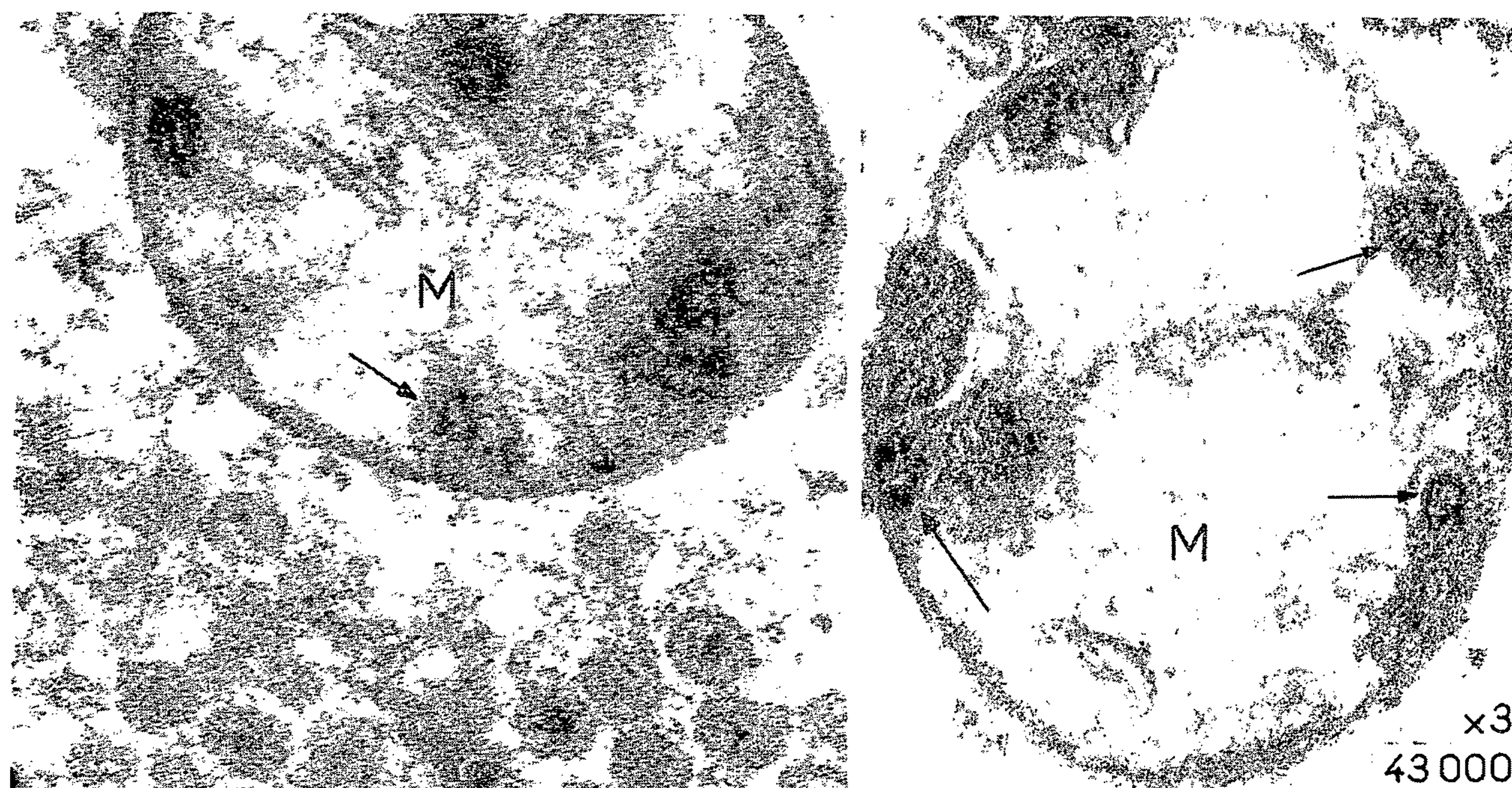
3

6

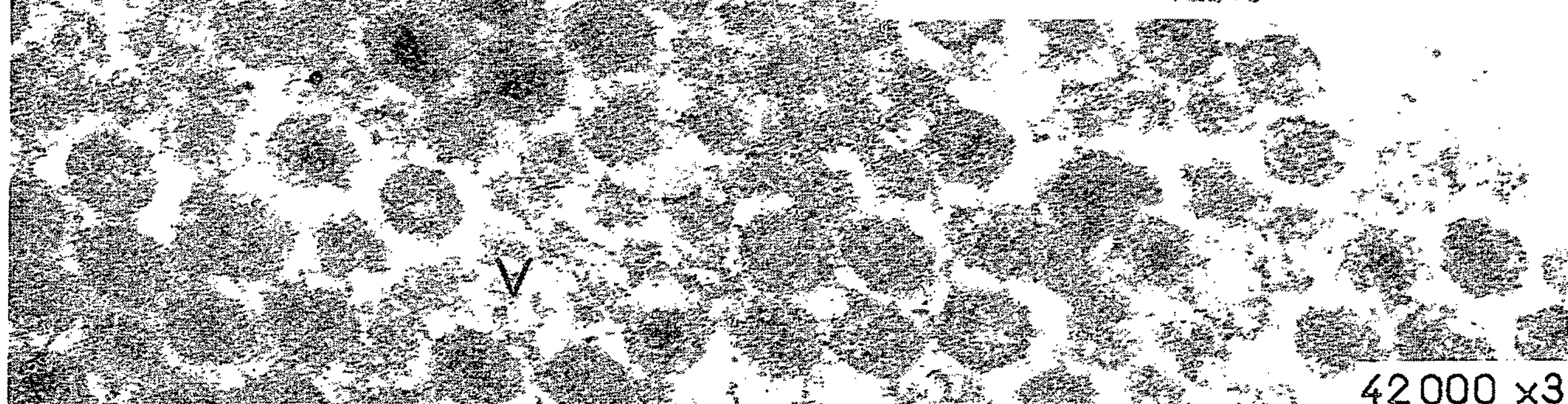
4

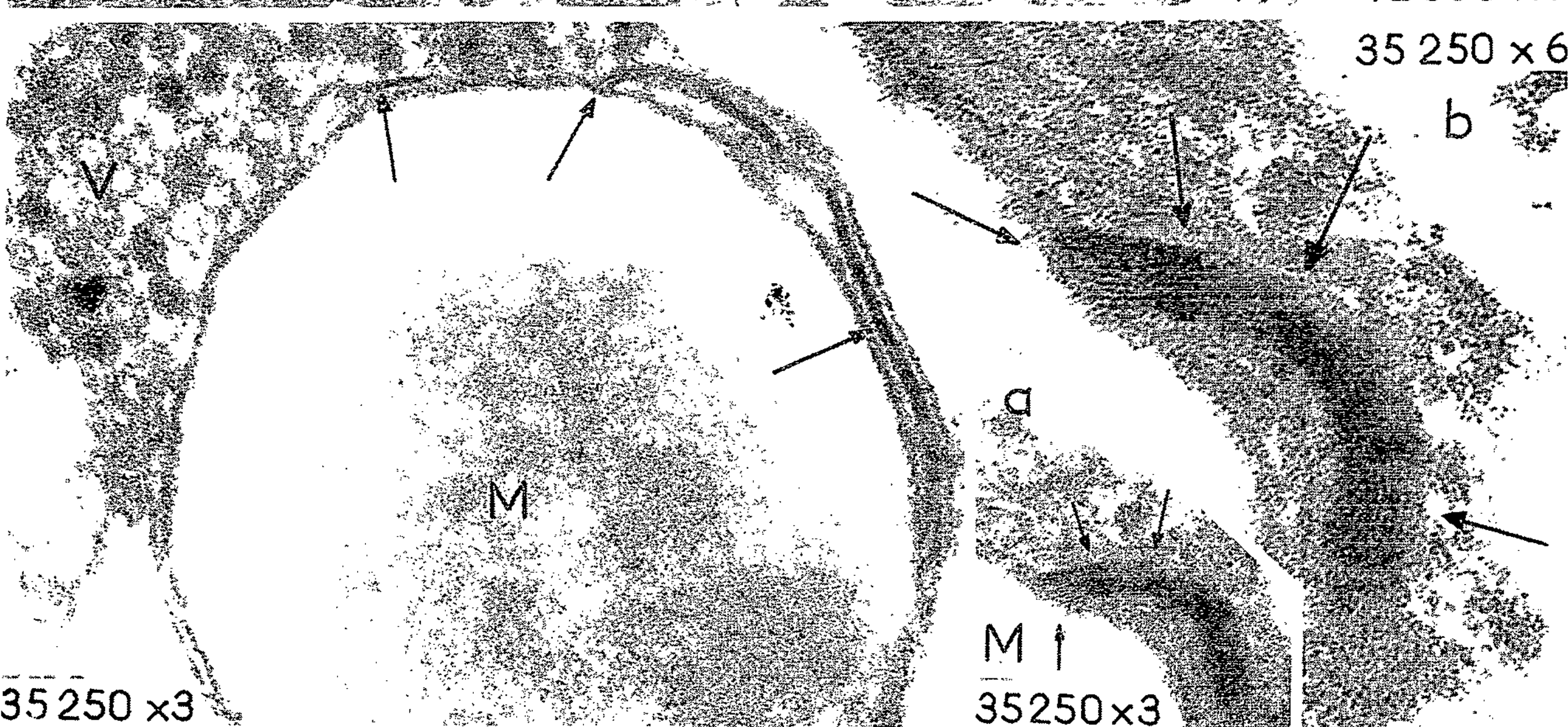
7

5



9





11


9740 ×3
N
N
V
V
V
M
9740 ×6
23 340 ×3
13
1
1

17

10 250 x3

23000 x3

b

Gr

a

M

x3
23 000

16

Gr

M

Gr

19 850 x3

V

Gr

18

L

L

V

L

V

41 000 x3

Feulgen; groupement en colonies atteignant une grande taille relative, présentant de petites lacunes disséminées assez caractéristiques, ainsi qu'un aspect de confluence par petits groupes arrondis [*fig.* 1, V (*flèche*)]; virions arrondis ou légèrement elliptiques, d'environ 80 mμ, pourvus d'une seule capsule, associés assez lâchement en réseau, avec un nucléoïde d'environ 40 mμ (*fig.* 8 et 20). Par sa morphologie et par ses réactions sérologiques, ce virus est sans rapport avec celui du polyome (hémagglutination-inhibition négative ou non spécifique, pratiquée dans sept cas par M. Atanasiu). Ce virus, apparemment non pathogène pour le Hamster, persiste cependant dans les cultures, même si les cellules sont surinfectées par un autre virus, lui-même cytopathogène [c'est le cas par exemple du virus associé à la cellule carcinomateuse Krebs 2 ([3]), dont nous avons obtenu la culture].

2. Le rôle du chondriome dans la genèse de certains virus, difficilement concevable sur le plan physiologique, a parfois été évoqué, en particulier à propos du virus de la vaccine ([4]). Dans le cas ici présenté, des rapports morphologiques étroits entre mitochondries et stades de la virogenèse s'observent avec netteté et généralité; ils sont complexes et s'établissent par l'intermédiaire de structures filamenteuses édifiées par le chondriome. Aux stades initiaux, la nature mitochondriale des formations considérées est indubitable, avec double membrane et crêtes; dans les stades évolués, l'identification est parfois difficile, mais peut se faire par la présence de reliquats structuraux.

a. La différenciation de structures filamenteuses s'observe à l'intérieur des mitochondries, le plus fréquemment en section transversale [*fig.* 5 *a* (flèche), 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*, 1 *d*, 1 *e*, 2 *c*, 2 *d*, 7, 8 et 9]. Auprès de crêtes mitochondriales, distendues ou non, se voient des amas plus ou moins denses de granules [*fig.* 3 *a*, 3 *b*, 3 *c* (*flèches*) et 3 *d*]. Des condensations très sombres apparaissent, coupées selon diverses incidences, grêles [*fig.* 3 *d* (*flèche*), 4 (*flèches centrales*) et 5 *b*], ou plus épaisses (*fig.* 7, 8 et 9), la double membrane mitochondriale ayant disparu plus ou moins complètement (*fig.* 2 *e*, 2 *f* et 2 *g*). Des coupes obliques ou sagittales révèlent que de telles condensations correspondent aux diverses sections d'un filament pelotonné à l'intérieur de la mitochondrie et inégalement épais [*fig.* 2*a*, 2*b*, 6 (*flèche centrale*) et 14].

b. D'autres images montrent les rapports de tels filaments sombres avec la double membrane mitochondriale : membrane un peu plus épaisse et sombre en certains territoires bien localisés (*fig.* 4, *flèches périphériques*); filament (ou nappe) qui borde la membrane, une des extrémités pouvant être enroulée vers l'intérieur [*fig.* 5 *b* et 6 (*flèches périphériques*)]; filament pelotonné en une région de la surface mitochondriale, mais se trouvant encore sous la double membrane (*fig.* 14, *flèche*), ou libéré à une de ses extrémités (*fig.* 7, *flèche*); filament appliqué à la surface externe de la mitochondrie (*fig.* 10, *flèches*); filament dessinant enfin un ou deux pelotons

à l'extérieur de celle-ci (*fig.* 1 *j*). Ces filaments sont constitués en coupe par des granulations sombres [*fig.* 5 *a* (*flèche*), 5 *e* (*flèches*, *coupe tangente*], orientées grossièrement en couronne [*fig.* 8 et 9 (*flèches*)] ou par une masse apparemment compacte. Certaines images exceptionnelles montrent que des filaments sont composés de faisceaux de fibrilles s'implantant sur la membrane mitochondriale épaissie [*fig.* 10, 11 *a* et 11 *b* (*flèches*)]. En particulier, la figure 11, qui est un grandissement direct de la figure 1 *h*, permet d'observer un faisceau de près de 38 mμ de large, composé d'une dizaine de fibrilles implantées sur la membrane mitochondriale et différenciant une série de nodosités sombres (*flèches*), elles-mêmes d'environ 38 mμ de large.

c. A l'extérieur de la membrane des mitochondries chargées de filament simple ou pelotonné, se voient de petits amas de virions (*fig.* 1 *f*, 1 *g*, 1 *h*, 1 *i* et 10); ils ont un nucléoïde arrondi sombre dont la grandeur est d'un ordre voisin de celui des nucléoïdes des virions des grandes plages, approchant aussi de celui des nodosités des filaments (*fig.* 11); par contre, leur enveloppe capsulaire est peu développée. Dans ces petits amas viraux, des portions de filaments sont parfaitement visibles [*fig.* 1 (*la série des flèches*) et 10]. Des coupes tangentes laissent apparaître des structures de type cristallin (*fig.* 5 *c*), ou des éléments arrondis d'aspect viral (*fig.* 5 *d*), dont certains se trouvent à côté de la mitochondrie (*flèche*). Les petites plages virales périmitochondriales sont de diverses tailles : la mitochondrie qui les porte est dégénérée, on y voit un magma sans structure ou une cavité (*fig.* 1 *f*, 1 *g*, 1 *h*, 1 *i*, 1 *j*, 1 *k*, 1 *l*, 1 *m* et 10).

d. Des formes filamenteuses libres, de type cristallin, en général arquées, avec des régions rectilignes s'observent parfois (*fig.* 12 et 13); il n'est pas impossible qu'elles résultent de la libération de filaments mitochondriaux, mais nous n'en avons pas l'assurance. Elles semblent tubulaires et portent une enveloppe qui, par endroits, paraît hélicoïdale (*flèches*); des virions à divers stades se trouvent sur cette enveloppe et au-delà.

3. Dans les cancers solides évolués du Hamster, induits par les cellules BHK 21/13 virosées, et dont une partie de l'ultrastructure a été décrite [1], nous n'avons pas trouvé de plages virales, mais seulement de rares virions isolés, envacuolés, difficiles à déceler, identiques à ceux des cellules BHK (*fig.* 19). L'évolution mitochondriale est très particulière : elle rappelle celle des mitochondries BHK mais reste abortive, bien que provoquant la dégénérescence. Des mitochondries où peuvent se voir des restes de crêtes sont opaques, remplies de fins granules ou de granulations plus grossières (*fig.* 15 *a* et 15 *b*); seuls des rudiments d'épaississements filamenteux s'aperçoivent [*fig.* 16 et 17 (*flèches*, qui sont respectivement des grandissements directs de 15 *a* et 15 *b*)]. A la périphérie de mitochondries denses, de petits amas arrondis de fins granules sont individualisés (*fig.* 15, *flèches*); ces mêmes amas s'observent, libres dans le

hyaloplasme, auprès des mitochondries; ils constituent des microcolonies arrondies sans membrane (*fig.* 18) ou des plages d'un nombre immense de granulations fines (*fig.* 15), de nature inconnue (origine soit cellulaire, soit virale ?) Les figures de dégénérescence mitochondriale à divers stades sont nombreuses; des résidus mitochondriaux sont constitués par des écheveaux de fins filaments entourant des dégénérats (*fig.* 19) et pouvant s'agréger en gros amas.

4. Dans les cellules H 54, la virogénèse réapparaît avec les caractères décrits dans la sous-lignée BHK 21/13 (*fig.* 20), notamment la différenciation filamenteuse mitochondriale. Mais la formation de fins granules, comme ceux que nous venons de signaler dans les cancers du Hamster, persiste abondamment dans certaines cellules.

Ainsi, dans ce cas, la virogénèse paraît liée à l'édification d'un système fibrillaire par les mitochondries, processus complexe qui pose de nombreux problèmes. Abondante dans les cellules BHK 21/13 spontanément virosées, la virogénèse persiste dans les cancers induits par ces cellules chez le Hamster, mais n'aboutit que rarement, dans les tumeurs évoluées, à la formation de virions complets et isolés, comme s'il y avait inhibition ou carence; par contre, il y a formation d'une grande quantité de fins granules de nature inconnue. Dans la souche de retour H 54, qui provient des cancers induits chez le Hamster, les colonies virales réapparaissent avec leurs caractères, mais les fins granules restent abondants.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5554.

(2) De nombreux virus sont cultivés sur cellules BHK 21/13; dans ces cultures, la persistance probable du virus latent des cellules BHK 21/13 doit être prise en considération, d'après les résultats ici présentés. Un travail est annoncé (Société de Virologie, 5 mars 1964) par W. Bernard et P. Tournier sur la morphologie d'un virus latent du Hamster.

(3) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 393.

(4) O. Croissant, P. Lépine, R. W. G. Wyckoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 94, 1958, p. 297.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne, 7, quai Saint-Bernard et Centre de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.)

CANCÉROLOGIE. — *Étude des anticorps antitumeurs trouvés dans les immunsérums de lapins antitumeur gastrique humaine et premières observations concernant les autoanticorps trouvés dans les sérums de malades atteints de cancer gastrique.* Note (*) de MM. **Angel Bonatti**, **Wolfang Rapp** et **Pierre Burtin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des antisérums de lapin anticancer gastrique humain, absorbés par un extrait de muqueuse gastrique normale, contiennent des anticorps hémagglutinants contre les extraits de cancer gastrique. Ils sont, en fait, dirigés contre un constituant microsomial, non extrait de la muqueuse gastrique dans les conditions usuellement employées, mais trouvé dans une fraction microsomiale purifiée.

Des anticorps apparemment similaires ont été trouvés dans le sérum de certains malades (mais non tous) atteints de cancer gastrique.

La recherche d'anticorps antitumoraux, dirigés contre des antigènes spécifiques de tumeurs animales ou humaines, est un point important de la recherche immunologique dans le domaine du cancer. Dans le cadre d'études systématiques sur les constituants de la muqueuse gastrique humaine normale et cancéreuse ([1]), nous avons cherché à déceler des anticorps antitumoraux dans des sérums de lapins immunisés avec des extraits aqueux de tumeurs gastriques et dans des sérums de malades atteints de cancer gastrique.

Matériel et Méthodes. — 1. *Antigènes :*

— Extraits de muqueuse gastrique normale, en tampon phosphate, préparés selon Rapp et coll. ([1]).

— Extraits de tumeurs gastriques préparés de la même manière ([3]). Quinze extraits tumoraux provenant tous d'épithéliomas ont été utilisés soit isolément, soit mélangés.

— Extraits d'estomac embryonnaire (E. E.). Deux estomacs prélevés chez un fœtus de 3 mois et un fœtus de 6 mois ont été traités en totalité sans clivage de la muqueuse et leurs extraits mélangés.

— Fractions obtenues par centrifugation différentielle des muqueuses gastriques normales et tumorales ([2]). Ces fractions contiennent respectivement les noyaux, les mitochondries, un mélange microsomes-mitochondries, les petits microsomes, le surnageant cytoplasmique. Dans d'autres expériences, des ribosomes ont été préparés à partir des microsomes.

— Extraits de tumeur colique, préparés comme les extraits de tumeur gastrique.

Tous ces extraits ont été lyophilisés et dosés en protéines par la méthode du biuret.

2. *Antisérums :*

A. Ils ont été préparés chez le Lapin par injection d'extraits de muqueuse gastrique normale, ou d'épithélioma gastrique. Trois tumeurs gastriques ont été employées, chacune pour un lot différent de lapins.

B. Des sérums humains ont été utilisés, après conservation à + 4°.

3. *Techniques :*

— Précipitation en milieu liquide (précipitation interfaciale) et gélifié.

— Hémagglutination passive, en utilisant des hématies tannées selon la technique de Boyden [4] modifiée par Stavitsky [9]. La purification de l'acide tannique a été faite d'après Itoh [5]. La concentration d'antigène optimale pour la sensibilisation, s'est révélée être de 1,5 mg protéines/ml.

Les antisérums ont été tous absorbés par des hématies de moutons, du plasma humain normal lyophilisé à la dose de 70 mg de protéines/ml, de l'extrait lyophilisé de muqueuse gastrique ou de divers autres organes à la dose de 100 mg de protéines par ml d'immunsérum.

Résultats. — 1. *Immunsérums de Lapin antitumeur gastrique :*

A. La recherche d'anticorps précipitants après absorption par le plasma humain normal et l'extrait de muqueuse gastrique normale a été presque toujours négative.

B. L'hémagglutination passive a donné par contre des résultats positifs.

1° Les immunsérums antitumeur agglutinent à un titre élevé les hématies tannées recouvertes d'extrait tumoral. Le titre baisse seulement d'une dilution après absorption par le plasma humain normal et l'extrait de muqueuse gastrique normale. Chaque immunsérum réagit avec les différents extraits tumoraux et est complètement absorbé par chacun de ces extraits. L'antigène ainsi caractérisé est donc le même dans toutes les tumeurs étudiées.

2° Le titre de la réaction est variable. Les extraits tumoraux pour une même teneur en protéines contiennent beaucoup d'antigène, ou peu, ou même pas du tout (une tumeur nécrotique).

3° Les immunsérums antitumeur gastrique agglutinent à un titre faible les hématies tannées recouvertes d'extrait de tumeur colique. L'absorption par ces extraits fait un peu baisser le titre de la réaction avec les tumeurs gastriques.

4° Les immunsérums antitumeur gastrique agglutinent les hématies tannées sensibilisées par l'E. E., à un titre plus faible que celui donné par les tumeurs gastriques. Ces immunsérums sont complètement absorbés par l'E. E.

5° L'étude des fractions obtenues par centrifugation différentielle a montré que :

— les fractions obtenues à partir des tumeurs gastriques donnent toutes des réactions positives, sauf les noyaux. Les titres les plus hauts sont donnés par les microsomes, les ribosomes et le surnageant cytoplasmique;

— parmi les fractions obtenues à partir de la muqueuse gastrique normale les microsomes et ribosomes donnent une réaction nettement positive, mais non le surnageant cytoplasmique;

— ces microsomes et ribosomes de la muqueuse gastrique normale absorbent complètement les anticorps réagissant avec les extraits aqueux de tumeur, les microsomes et ribosomes tumoraux.

2. *Sérums humains.* — Sur 14 sérums de malades atteints de cancer gastrique, cinq nous ont donné un titre d'hémagglutination passive supérieur ou égal à 1/256 (le titre maximal a été de 1/2 560 dans un cas associant cancer d'estomac et macroglobulinémie de Waldenström). Trois fois le titre était de 1/80 à 1/256, six fois le titre était faible (1/10 à 1/40). Dans un cas (tumeur nécrosée) il était nul.

Comme témoins, nous avons pris les sérums de malade ayant :

— des cancers non gastriques : 11 cancers du poumon, 5 cancers du foie, 5 macroglobulinémies de Waldenström, 8 autres cancers ou leucoses;

— des affections gastriques non cancéreuses (7 cas, surtout des ulcères);

— des affections digestives (extragastriques) non cancéreuses (17 cas, surtout des cirrhoses du foie).

Tous nous ont donné un titre d'hémagglutination passive faible ou nul.

Discussion. — Nous avons donc trouvé dans les immunsérums de lapins antitumeur gastrique humaine des anticorps apparemment spécifiques. Nous rejoignons ici les travaux antérieurs déjà nombreux portant sur des tumeurs humaines [(5), (6), (10), (11)] et animales [(1), (11)]. L'absorption par l'extrait embryonnaire rappelle les expériences d'Abelev (2). Dans un de ses hépatomes de souris, Abelev a trouvé un antigène spécifique de tumeur, qui existait aussi en grandes quantités dans le foie et le plasma embryonnaire.

Les résultats obtenus avec les fractions préparées par centrifugation différentielle doivent changer complètement notre point de vue. Il est clair que les anticorps apparemment antitumeur, sont dirigés en fait contre un constituant microsomial (et probablement ribosomial), présent aussi bien sur les microsomes normaux que tumoraux. Ce constituant n'est pas solubilisé, à partir des microsomes normaux, par notre technique d'extraction en tampon phosphate. Il est par contre extrait des microsomes tumoraux par le même procédé, et cette différence suffit à expliquer que la réaction d'hémagglutination passive soit positive seulement avec les extraits tumoraux : ils sont seuls à contenir l'antigène sensibilisant, et les antisérums préparés avec ces extraits sont seuls à contenir les anticorps

hémagglutinants. Ces anticorps ne sont donc nullement dirigés contre un antigène spécifique de tumeur.

Nous avons trouvé des anticorps de même type dans certaines sérums (mais non tous) de malades atteints de cancer gastrique. Le titre en est variable, souvent plus bas que celui des immunsérums de lapin. Leur étude et leur valeur diagnostique sont en cours.

De tels résultats amènent à discuter les travaux antérieurs sur la présence d'anticorps antitumoraux dans les immunsérums expérimentaux ou même les sérums humains. Ces travaux n'ont pas comporté d'absorption des anticorps avec des microsomes ou ribosomes du tissu normal correspondant, précaution qui nous paraît indispensable. Certes Zilber et ses associés (11) ont vu que les anticorps dirigés contre le sarcome transplantable de rat M1 réagissaient aussi avec des microsomes pulmonaires et spléniques obtenus à partir de rats sains, mais ils n'ont pas cherché à établir la raison de ces réactions croisées. De même la similitude d'un antigène tumoral éventuel et d'un antigène embryonnaire, comme dans l'expérience d'Abelev, doit être interprétée avec prudence : en effet dans le tissu embryonnaire comme dans le tissu tumoral, il y a beaucoup de ribosomes libres, non inclus dans les membranes ergastoplasmiques, et c'est sans doute pourquoi ils sont également extractibles avec facilité. Dans nos expériences, l'antigène extrait du tissu embryonnaire est le même que celui porté par les ribosomes du tissu normal adulte, il ne peut donc servir à identifier un antigène tumoral.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) G. D. Abelev et V. S. Tvetskov, *Probl. Onc.*, 6, 1960, p. 856.
(2) G. I. Abelev, S. D. Perova, N. I. Khrankova, Z. A. Postnikova et I. S. Irlin, *Transplantation*, 1, 1963, p. 174.
(3) S. B. Aronson, W. Rapp, I. Kushner et P. Burtin (à paraître).
(4) S. V. Boyden, *J. Exp. Med.*, 93, 1951, p. 107.
(5) T. Itoh et C. M. Southam, *J. Immunol.*, 91, 1963, p. 469.
(6) J. Parigot, F. Lacour et J. Lacour, *Bull. Assoc. Franc. Et. Cancer*, 45, 1958, p. 454.
(7) W. Rapp, S. B. Aronson, P. Burtin et P. Grabar, *J. Immunol.* (à paraître).
(8) W. Rapp et P. Burtin, *Colloque sur les protéines des liquides biologiques*, Bruges, 1964.
(9) A. B. Stavitsky, *J. Immunol.*, 72, 1954, p. 360.
(10) E. Witebsky, N. R. Rose et S. Shulman, *Cancer Res.*, 16, 1956, p. 831.
(10) L. A. Zilber, *Adv. Cancer Res.*, 5, 1958, p. 291.

*(Laboratoire d'Immunochimie,
Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer,
Villejuif, Seine.)*

ÉPIDÉMIOLOGIE RURALE. — *Les fièvres transmises par des tiques considérées comme dues au groupe* Erlichia, *sont en fait dues au groupe boutonneux pourpré et au groupe psittacose (néorickettsien) évoluant sur des hôtes particuliers.* Note (*) de M. **Paul Giroud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sur les tiques, on met en évidence des agents du groupe psittacose et du groupe boutonneux. Sérologiquement, les animaux infectés spontanément ou expérimentalement réagissent sur les deux antigènes. Ces souches mineures, inadaptables sur nos animaux de laboratoire, sont représentées par des éléments granuleux dans les polynucléaires ou dans les cellules mononucléées. Donatien et Lestoquard les avaient considérées comme des rickettsies animales d'un type particulier dont on a fait dans la suite le groupe *Erlichia*.

Dans les pays les plus divers : Afrique du Nord, du Sud, centrale, de l'Ouest et Iran, on pouvait voir sur les frottis de sang d'animaux présentant des fièvres par piqûre de tiques, à l'intérieur des monocytes, le plus souvent et même dans les polynucléaires ou sur les parois internes des vaisseaux, des éléments en morula et des masses séparées plus ou moins granuleuses, se colorant surtout lorsque les préparations avaient été mordancées à l'iode suivant la technique de Donatien et Lestoquard. Ceci nous l'avons constaté, non seulement sur des préparations faites avec du sang ou des vaisseaux d'animaux inoculés par Donatien et Lestoquard, mais aussi sur des animaux que notre Collègue Rousselot avait inoculés.

En 1950, reprenant la question des affections latentes, nous avions pensé que les rickettsioses animales de Donatien et Lestoquard n'étaient pas dues à des rickettsies vraies. Les agents infectants n'avaient pas les caractères tinctoriaux des rickettsies, ne se coloraient pas en rouge par la méthode de Macchiavello et n'augmentaient pas au cours des affections, notamment au cours de la phase préagonique où les rickettsies vraies deviennent très abondantes chez l'animal infecté expérimentalement. A cette époque, nous avions proposé le terme de Donatienella pour rendre hommage aux auteurs de l'Institut Pasteur d'Algérie ([1]). Nous ne connaissions pas alors l'évolution des rickettsies chez des animaux peu adaptés et pouvant réaliser une véritable impasse.

Puis, reprenant transitoirement l'étude de la rickettsie canine, nous avions pu voir, grâce à Edmond Sergent, que de jeunes chiens avant l'inoculation de *Rhipicephalus sanguineus*, propagateur de *R. canis*, étaient à peu près complètement négatifs en fixation du complément sur l'agent de la psittacose du perroquet, puis le devenaient fortement. Sur ces chiens, les auteurs d'Alger mettaient en évidence les éléments qu'ils ont décrits, tandis qu'avec des tiques de même provenance, nous avions sur cobaye une souche de fièvre boutonneuse.

Dans la suite, l'étude sérologique des animaux domestiques provenant de l'Aveyron nous avait montré que des bovins, ovins ou caprins, sérologiquement négatifs sur *R. burneti* qu'on recherchait, étaient positifs sur le groupe psittacose ou sur d'autres rickettsies au cours de syndromes fébriles divers. Par exemple, avec Gibert de Rodez, sur 11 bovins, nous avions 10 résultats positifs à des taux valables sur un ou plusieurs antigènes, *R. prowazeki*, *R. mooseri* et *R. conori*.

En Afrique centrale, en 1954, avec Jean Jadin ([2]), nous avons pu isoler de tiques *Hæmaphysalis læchi* et d'*Ornithodorus moubata*, des agents du groupe psittacose, et en Afrique de l'Ouest en 1957 ([3]), avec J. Colas-Belcour, R. Pfister, P. Morel, de *Hyalomma transiens*, *Boophilus annulatus*, *Hyalomma excavatum*, *Hyalomma rufipes*, *Boophilus decoloratus*, comme du reste Eddie et Meyer ont pu isoler des souches de psittacose vraie sur souris par voie péritonéale ou par voie nasale, d'acariens prélevés dans des élevages de dindons et à partir d'ectoparasites de poulets ([4]).

Nous avions vu déjà, dès 1950, que des bovins, caprins, porcins pouvaient répondre sur *R. prowazeki*, *R. mooseri* et *R. conori*. Il s'agissait d'animaux qui étaient couverts de tiques, mais ils réagissaient aussi quelquefois sur le groupe psittacose (1954).

Dans une région de France, nous avions isolé une souche néo-rickettsienne du groupe psittacose, *d'Ixodes ricinus* prélevé sur une génisse présentant une bronchopneumonie au 5e jour d'une hyperthermie entre 40 et 41°. Aussi bien sur l'œuf que sur la souris, on observe des éléments comme ceux qu'on a coutume de rencontrer dans la pneumonie du chat (Baker). L'inoculation au cobaye provoque une température en plateau à 40°,6 et l'on voit les mêmes éléments que chez la Souris et dans l'œuf ([5]).

Dans le centre de la France, nous avons fait de très nombreux examens sérologiques de bovins ayant été piqués par des tiques et présentant des états fébriles. Par exemple, dans une exploitation située près d'une forêt, quatre bovins font des hyperthermies, ont une respiration accélérée, un jetage muqueux et une diminution de l'appétit. Sur eux, le Docteur J. Prat prélève des *Dermacentor reticulatus* gorgés. Au tout début de la maladie, un seul bovin présentait une légère réaction sur un antigène type psittacose. A la fin de la maladie, les quatre bovins réagissaient en microagglutination sur l'antigène murin de 1/160 à 1/640, sur l'antigène boutonneux de 1/640 à 1/1280, sur l'antigène d'avortement des ovins du 1/40 à 1/80, un seul réagissait sur un antigène de psittacose vraie en microagglutination.

Ces réactions peuvent paraître assez paradoxales. Nous avons insisté depuis longtemps sur les affinités communes des antigènes *R. prowazeki*, *mooseri* et *conori*. Les *D. reticulatus* prélevés sur ces bovins ont été inoculés après examens microscopiques qui avaient permis de voir sur des frottis d'intestin et de cuticule, des rickettsies très courtes, et même très fines, certaines pouvant simuler *R. mooseri*. Au Coons direct et indirect (Docteur Capponi), ces éléments réagissaient avec un sérum antiboutonneux Y 9.

Les souris par voie nasale et intrapéritonéale n'ont que peu réagi. Au 7e jour, par voie nasale, on mettait en évidence des rickettsies libres et d'autres à l'intérieur des polynucléaires, très bien colorées au Stamp. Mais ni la souche souris-nasale, ni la souche souris-intrapéritonéale n'ont pu être entretenues, l'adaptation complète devenant impossible. Il s'agissait vraiment de souches mineures ce que nous avons vu bien souvent.

Les passages sur mérion ont donné, dans la majorité des cas, des réactions scrotales transitoires, et l'on pouvait mettre en évidence des corps granuleux disposés comme ceux de la psittacose ou des rickettsies vraies. Cependant, dès le 7e jour, ils réagissent en microagglutination à 1/160 sur deux antigènes de *R. conori* que nous utilisons, l'un Y 9 provenant de *Rhipicephalus sanguineus* d'Afrique du Nord et l'autre H 24, provenant de *Dermacentor marginatus* prélevé sur des bovins du centre de la France chez lesquels évoluait aussi un syndrome fébrile.

Les cobayes inoculés n'ont présenté que dans un cas une hyperthermie à 40°,6 au 4e jour, mais pas de réaction scrotale. Des lapins inoculés dans la peau ont présenté des réactions nodulaires. Ces deux types d'animaux ont donné des réactions sérologiques légères sur *R. conori*. Deux passages sur œuf n'ont pas donné de résultat net.

Il s'agit d'une souche cultivant dans les noyaux, donc de type *Dermacentroxenus*, provoquant une maladie avec orchite chez le Mérion, pas de maladie chez le Cobaye; chez la Souris, l'inoculation intrapéritonéale ne provoque pas de maladie et l'inoculation pulmonaire une culture transitoire non transmissible.

La constatation de ces deux types de souches sur les tiques, groupe boutonneux et groupe psittacose expliquent aussi les faits sérologiques constatés chez l'Homme par nous depuis 1954.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) P. Giroud, J. Boyer et R. Vargues, *Paris Médical*, 29, 1950, p. 413.

(2) P. Giroud et J. Jadin, *Bull. Soc. Path. exot.*, 47, 1954, p. 578.

(3) P. Giroud, J. Colas-Belcour, R. Pfister et P. Morel, *Bull. Soc. Path. exot.*, 50, 1957, p. 529.

(4) B. Eddie, K. F. Meyer, L. Franck et D. P. Furman, *J. Infect. diseases*, 110, 1962, p. 231.

(5) P. Giroud, J. Colas-Belcour, R. Pfister, N. Dumas et B. Fiocre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2696.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **Congrès International sur la Dosimétrie des Irradiations dues a des sources externes**, qui aura lieu à Paris, du 23 au 27 novembre 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jacques Bourcart** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Problèmes soulevés par la géographie du fond de la Méditerranée*, dont il est l'auteur, ainsi qu'un fascicule de la *Revue de géographie physique et de Géologie dynamique* dont il est l'un des Directeurs. *Matériaux pour l'étude des plages de Normandie*, par Marguerite Auzel;

M. **André Cournand**, Associé étranger, adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Circulation of the blood, men and ideas* edited by Alfred P. Fishman et Dickinson W. Richards, contenant un article dont il est l'auteur.

M. **Pierre Tardi** présente à l'Académie deux fascicules du Comité international des poids et mesures : *Comité consultatif de thermométrie*, 6e session, 1962 (26-27 septembre) et *Comité consultatif pour la définition du mètre*, 3e session, 1962 (8-10 octobre).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Institut océanographique : *Bibliographie de la sismique marine.*

2° Séminaire Bourbaki. Textes des conférences : Exposés 241 à 246, 247 à 252, 253 à 258.

3° Faculté des sciences de Paris. Séminaire de Mécanique analytique et de mécanique céleste : 6e année, 1962-1963.

4° Société canadienne d'écologie. Université de Montréal : *The freshwater fishes*, tome 1 : *Key to game and commercial fishes of the province of Quebec*, par Vianney Legendre.

5° Ministère de la chasse et des pêcheries du Québec, station biologique du Mont Tremblant. Service de la recherche : *Les libellules du Québec*, par Adrien Robert.

6° Université de Toulouse : *Cinquantenaire de l'École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique.*

7° Ciba Foundation Symposium : *Animal behaviour and drug action.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Louis Fage (1883-1964), *Membre de la Section de Zoologie,*

par M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

Louis Fage naquit à Limoges le 23 septembre 1883. Membre de notre Compagnie depuis 22 ans bientôt, il était fidèle à nos séances et nous avions plaisir, chaque lundi, à retrouver sa fine silhouette, d'allure juvénile, et le charme de sa présence, cet hiver encore, bien qu'il avouât, malgré sa souriante et habituelle réserve, les souffrances qui ont durement marqué les derniers mois de sa vie.

C'est avec une douloureuse émotion que nous avons appris son décès, le 28 mai dernier, dans sa 81e année. C'est avec une douloureuse émotion que je vais tenter d'évoquer devant vous l'œuvre et la personnalité de ce prestigieux zoologiste dont je m'honore qu'il ait été pour moi, de longue date, un très cher Collègue et Ami.

De vieille souche limousine, les parents de Louis Fage étaient tous, comme il le rappelait lui-même, « gens de robe et de riche culture » : avoués, avocats, profondément, scrupuleusement attachés à leur devoir professionnel; mais sachant combler leurs moments de loisir par une inlassable curiosité, particulièrement et efficacement dirigée vers l'histoire et l'archéologie. Notre regretté confrère a noté combien, au cours de sa jeunesse, il avait souhaité d'avoir un jour, lui aussi, ses propres dossiers et de savoir trouver dans leur étude des satisfactions comparables à celles qui se manifestaient autour de lui. Le hasard des relations familiales lui valut de connaître Edmond Perrier et Gaston Bonnier dont les conseils l'orientèrent bientôt vers les Sciences naturelles.

Venu poursuivre ses études à Paris, Louis Fage obtenait en 1902 la licence ès Sciences naturelles, après avoir pris contact avec la faune marine

au Laboratoire du Muséum, à Saint-Vaast-la-Hougue, où il fut initié par Charles Gravier à la connaissance des Annélides polychètes, qui bientôt après devaient lui offrir un sujet de thèse. Reprenant, après le travail classique de Goodrich, l'étude des organes segmentaires, Fage cherchait à préciser, d'après les variations de leur structure histologique, leur rôle fonctionnel au cours de la reproduction; comme à retrouver, à travers les données de la morphologie comparée, les étapes successives de leur évolution. Le grade de Docteur ès sciences naturelles sanctionnait en 1906 ce brillant travail.

La même année, sur la proposition de Fabre-Domergue, Fage, alors âgé de 23 ans, était nommé Naturaliste des pêches maritimes, attaché au Laboratoire de Banyuls, poste qu'il devait occuper, auprès de Pruvot et de Racovitza, pendant 14 années, jusqu'en 1920, lorsque Charles Gravier l'appela auprès de lui comme Sous-Directeur du Laboratoire de Zoologie du Muséum d'Histoire naturelle. Dix-sept ans plus tard, il devait succéder à ce maître et occuper la chaire du Muséum jusqu'en 1953; mais, passé cette date, et après avoir transmis les charges de l'enseignement à son élève et successeur, le Professeur Max Vachon, son activité scientifique ne s'est pas ralentie; il a su l'exercer pleinement jusqu'en ces derniers temps, à son laboratoire, à l'Institut Océanographique, et dans les multiples fonctions qui lui furent confiées par différents organismes nationaux et internationaux, réclamant la bienveillante efficacité de ses avis éclairés et de ses conseils, fruits d'une longue et sûre expérience des choses et des hommes.

L'œuvre inlassablement poursuivie par notre confrère tout au long de sa vie est considérable; elle couvre un large domaine des choses de la Nature; elle représente une somme impressionnante de connaissances, de recherches et de préoccupations dont le commun dessein est de *comprendre*, au sens complet du terme, l'être qu'on étudie. Rompu dès ses premiers travaux aux exigences de la Systématique, Louis Fage était un Zoologiste, certes; mais biologiste avant tout, il pensait que la description morphologique d'un animal, si précise soit-elle, doit être complétée par tout un ensemble de données anatomiques, physiologiques, écologiques, comportant la connaissance de son milieu, de son développement, de ses métamorphoses, de ses éventuelles migrations et de ses affinités.

A son arrivée à Banyuls, le jeune naturaliste des pêches se vit confier la détermination des espèces de Poissons récoltés en grand nombre aux îles Baléares; la systématique des Gobiidæ comportait alors nombre d'incertitudes et sa révision devait réserver des surprises; encouragé par ses premiers résultats, Louis Fage étendait bientôt ses recherches à la systématique et à la biologie d'un ensemble plus large de Téléostéens. Au cours des pêches pélagiques effectuées avec Pruvot et Racovitza dans le golfe du Lion, au large de Monaco et dans le détroit de Messine, il obtenait d'abondantes récoltes ichthyologiques ; d'heureuses circonstances lui

permettaient alors de confronter ses résultats et ceux d'un autre explorateur de la Méditerranée, l'océanographe danois Johanes Schmidt, avec lequel il nouait une précieuse et indéfectible amitié.

Déterminant l'âge des Poissons récoltés par le dénombrement des stries de leurs écailles, Louis Fage réunissait bientôt sur les espèces côtières un important ensemble d'observations concernant la maturité sexuelle, la ponte, le développement des œufs, les formes larvaires souvent inconnues, leurs migrations, leurs métamorphoses, l'influence de la température, de la salinité, de la force et de la direction des courants, de la forme et de l'étendue du plateau continental, etc. L'intérêt pratique de tels résultats était évident, car ils éclairaient l'écologie et la biologie de Poissons tels que l'Anchois, le Sprat, la Sardine, objets d'une pêche intensive mais trop souvent aléatoire.

Séduit par le pittoresque des sorties nocturnes « au lamparro » des pêcheurs banyulens, Fage eut l'heureuse idée d'effectuer à la lumière d'un fanal des récoltes planktoniques, qui accusèrent aussitôt une incroyable richesse en Invertébrés divers; une lanterne flottante fut construite, puis les essais commencés en Méditerranée furent repris et continués systématiquement, pendant nombre d'années, en Bretagne, à Concarneau, avec notre ami commun René Legendre. Ces pêches donnèrent une étonnante moisson de faits nouveaux concernant beaucoup d'organismes littoraux dits sédentaires : Annélides appartenant à treize familles différentes; Crustacés comprenant des Ostracodes, des Mysidacés, des Cumacés, des Isopodes, des Amphipodes; leurs essaimages nocturnes; leurs phases pélagiques; leur comportement sexuel; les danses nuptiales et la ponte des Annélides polychètes, dont 68 espèces furent reconnues, et quelques-unes en innombrables exemplaires, alors qu'on les supposaient rares; l'existence de rythmes lunaires; les surprises conduisant à réviser quelques notions de répartition géographique, ou encore à vérifier expérimentalement, au laboratoire, les escapades nocturnes de l'Amphipode *Tritæta gibbosa* suivies sagement par son retour au nid creusé dans l'Éponge *Suberites domuncula*.

Naturaliste au sens le plus large de ce terme, Louis Fage, savait mettre en valeur la signification biologique d'informations aussi diverses et aussi neuves, en les complétant par le patient, méticuleux et nécessaire travail descriptif, qui lui permettait de déterminer exactement les espèces étudiées, de les situer dans leurs groupes respectifs et de trouver dans la morphologie comparée les données qui permettent de tracer leur évolution. Rappelons à cet égard, le remarquable ouvrage sur les Amphipodes écrit en collaboration avec Édouard Chevreux pour la Faune de France. L'inlassable activité de notre confrère lui permettait, par ailleurs, d'étendre sa vaste curiosité à bien d'autres groupes zoologiques souvent terrestres cette fois; ses amicales relations avec Eugène Simon, avec Racovitza, Jeannel, Berland, l'ont conduit à étudier les Arachnides de l'Indochine, de Mada-

gascar, de l'Angola, etc., et particulièrement les espèces adaptées à la vie cavernicole; ou encore son curieux *Desidiopsis racovitzai*, vivant dans les « trottoirs » de Banyuls, sous des conditions écologiques comparables à celles rencontrées par les *Desis* habitant les récifs coralliens.

Je serais tenté de poursuivre dans son détail l'exposé de cette œuvre zoologique si riche, si étendue, si complète; mais je veux revenir à la personnalité de notre regretté Confrère et à ce modèle de rectitude que furent à la fois sa carrière et sa vie.

L'expérience et l'autorité de Louis Fage en matière de biologie marine et d'écologie l'ont tout naturellement désigné pour de nombreuses fonctions; directeur du Laboratoire d'Océanographie biologique de l'École pratique des Hautes Études en 1932, professeur à l'Institut Océanographique en 1935, il était encore membre de la Commission internationale pour l'étude de la Méditerranée, expert au Conseil international pour l'exploration de la mer, conseiller scientifique de la Marine, président du Comité de direction « Bathyscaphe et Calypso », président du Comité de direction du laboratoire souterrain du C. N. R. S.

Commandeur de la Légion d'honneur, Président de notre Académie en 1955, membre de nombreuses Académies et Sociétés scientifiques étrangères, ses mérites universellement reconnus lui valurent la médaille d'or de la Fondation Johannes Schmidt pour l'exploration de la mer.

Louis Fage apportait dans l'exercice de ses fonctions une cordiale et souriante affabilité; la sûreté de ses jugements restait toujours empreinte de bienveillance; au cours des discussions qui précèdent les décisions d'un comité ou d'un conseil, il possédait le rare talent d'atténuer les oppositions et d'obtenir l'accord de thèses divergentes dans le seul souci de l'intérêt commun.

Au cours des dernières décades, notre Confrère eut à subir avec une sereine philosophie, puis à surmonter vaillamment, quelques atteintes de maladie; il eut, voici trois ans déjà, la profonde douleur de perdre subitement la compagne de sa vie; plus récemment nous l'avons vu dominer avec une souriante énergie, de pénibles souffrances; il était encore avec nous le 2 mars dernier. Puis c'est à Dijon, chez sa fille Mme Ciry, entouré de l'affection des siens, qu'il s'est éteint dans une confiante sérénité.

Permettez-moi d'exprimer à sa fille, Mme Raymond Ciry, à son fils M. Jacques Fage et à leurs familles, l'expression de notre profonde sympathie.

DÉLÉGATIONS.

M. **Henri Moureu** est désigné pour représenter l'Académie au Congrès de la Fédération Internationale d'Astronautique, qui aura lieu à Varsovie, du 7 au 12 septembre 1964.

A 16 h 20 mn l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET

M. **Pierre Grison** est adjoint à la délégation française à l'Assemblée Générale de l'**Union Internationale des Sciences biologiques** qui aura lieu à Prague (Tchécoslovaquie) du 18 au 22 juillet 1964 et M. **Richard Vibert**, suppléant, remplacera M. **Pierre Drach** empêché.

La séance est levée à 17 h. 25 mn.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE. — *Nombre minimal de contacts de fermeture nécessaires pour réaliser une fonction booléenne symétrique de n variables.* Note (*) de M. **Georges Hansel**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Introduction. — Considérons la fonction booléenne symétrique de n variables

$$F_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i,j} x_i x_j$$

(où le signe $\sum$ doit être pris au sens booléen).

M. Lupanov (¹) a montré que le nombre minimal A_n de contacts de fermeture nécessaire pour construire un réseau de commutation réalisant cette fonction entre deux extrémités I et T, vérifie les inégalités

$$C_1 \frac{n \operatorname{Log}_e n}{\operatorname{Log}_e \operatorname{Log}_e n} \leq A_n \leq C_2 n \operatorname{Log}_e n,$$

C_1 et C_2 étant des constantes. Le but du présent travail est d'obtenir les inégalités plus précises suivantes :

$$n \operatorname{Log}_2 n \leq A_n \leq n\left(1 + \frac{1 - \operatorname{Log}_2 e + \operatorname{Log}_2 \operatorname{Log}_2 e}{\operatorname{Log}_2 n}\right) \operatorname{Log}_2 n.$$

Ce résultat montre que A_n est infiniment grand équivalent à $n \operatorname{Log}_2 n$.

1. Démonstration de l'inégalité $A_n \geq n \operatorname{Log}_2 n$. — *a. Réduction des schémas.* — On peut montrer que tout schéma réalisant une fonction F_n peut être transformé sans augmenter le nombre de ses contacts de façon à satisfaire aux deux propriétés suivantes :

1° Chaque sommet autre que les extrémités I et T est relié directement à I et à T par au moins un contact;

2° Lorsqu'un contact d'une variable x_i relie une extrémité (I ou T) à un autre sommet, aucun contact de la même variable x_i ne relie ce sommet à un troisième. Dans ce qui suit nous pourrons donc nous limiter à l'étude des schémas vérifiant ces deux propriétés. La figure 1 montre deux exemples de réalisation minimale de F_3 y satisfaisant :

b. Définitions. — *Un faisceau* est l'ensemble des contacts reliant les extrémités I et T à un sommet intermédiaire du schéma.

Un demi-faisceau supérieur (*respectivement inférieur*) est l'ensemble des contacts d'un faisceau reliant le sommet initial I (resp. terminal T) au sommet intermédiaire d'un faisceau. Considérons un schéma comprenant p faisceaux $K_1, K_2, \ldots, K_p$, le faisceau K_i étant composé des deux demi-faisceaux A_i et B_i.

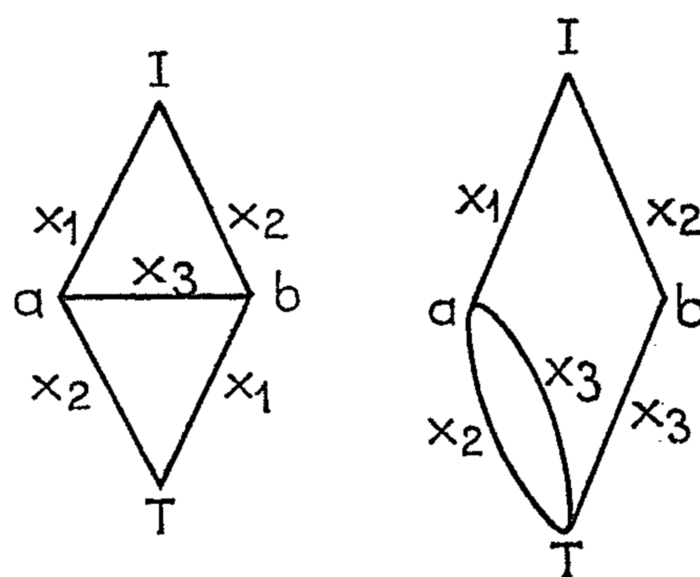


Fig. 1.

Nous appellerons *ensemble complet de demi-faisceaux* l'ensemble $X = \{X_1, X_2, \ldots, X_p\}$, où X_i est, soit A_i, soit B_i.

Une coupe est un ensemble de contacts dont la suppression rend le schéma non connexe.

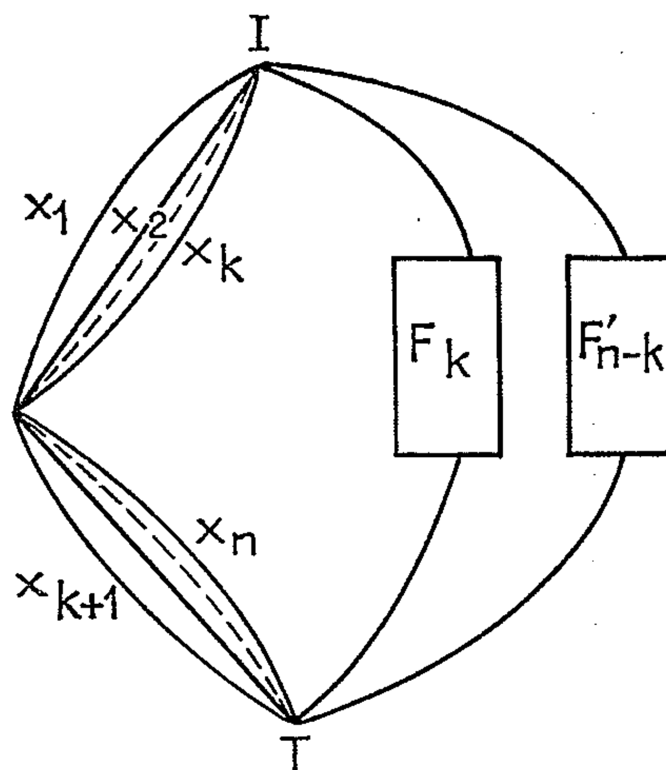


Fig. 2.

Une coupe principale est une coupe constituée à partir d'un ensemble complet de demi-faisceaux en y ajoutant uniquement des contacts reliant des sommets intermédiaires. On montre alors le résultat suivant.

Lemme 1. — *Pour obtenir une coupe principale à partir d'un ensemble de demi-faisceaux il est nécessaire et suffisant d'ajouter à cet ensemble tous les contacts intermédiaires reliant les sommets a_i des demi-faisceaux supérieurs aux sommets b_j des demi-faisceaux inférieurs.*

Nous appellerons les coupes ainsi obtenues *coupes principales minimales.*

Un schéma de p faisceaux comprend donc 2^p ensembles complets de demi-faisceaux et 2^p coupes principales minimales distinctes.

c. Désignons par :

p, le nombre de faisceaux du schéma;

p_i, le nombre de faisceaux ne contenant pas de contacts de la variable x_i;

a_i, le nombre de contacts de la variable x_i reliant des sommets intermédiaires.

On peut alors montrer le résultat suivant :

LEMME 2. — *Dans un schéma réduit réalisant* F_n *il existe* $2^{p_i-a_i}$ *coupes principales minimales ne contenant pas de contact de la variable* x_i *et, par, conséquent au moins* $\sum_{i=1}^{n} 2^{p_i-a_i}$ *coupes principales minimales distinctes.*

d. THÉORÈME 1 : $A_n \geqq n \log_2 n$.

Conservant les mêmes définitions des nombres p, p_i, a_i le nombre A_n de contacts du schéma est

$$A_n = np - \sum_{i=1}^{n} p_i + \sum_{i=1}^{n} a_i.$$

Le schéma contient (d'après le lemme 2) au moins $\sum_{i=1}^{n} 2^{p_i-a_i}$ coupes principales minimales distinctes et, par conséquent,

$$p \geqq \log_2\left(\sum_{i=1}^{n} 2^{p_i-a_i}\right) \qquad \text{et} \qquad A_n \geqq n \log_2\left(\sum_{i=1}^{n} 2^{p_i-a_i}\right) - \sum_{i=1}^{n} (p_i - a_i).$$

Les nombres $2^{p_i-a_i}$ étant positifs, on a

$$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} 2^{p_i-a_i} \geqq \left[2^{\Sigma(p_i-a_i)}\right]^{\frac{1}{n}} \qquad \text{d'où} \qquad A_n \geqq n \log_2 n.$$

2. DÉMONSTRATION DE L'INÉGALITÉ :

$$A_n \leqq n\left(1 + \frac{1 - \log_2 e + \log_2 \log_2 e}{\log_2 n}\right) \log_2 n$$

a. LEMME 3. — *Quel que soit* k *compris entre* 0 *et* n, *les nombres* A_n, A_k, A_{n-k} *vérifient l'inégalité*

$$A_n \leqq n + A_k + A_{n-k}.$$

Démonstration. — Nous pouvons réaliser un schéma de la fonction $F_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ de la fonction suivante (*fig.* 2) :

Dans un premier faisceau, nous opposons les variables $x_1, x_2, \ldots, x_k$ aux variables $x_{k+1}, x_{k+2}, \ldots, x_n$. Puis nous réalisons entre I et T des schémas

des fonctions $F_k(x_1, x_2, \ldots, x_k)$ et $F'_{n-k}(x_{k+1}, x_{k+2}, \ldots, x_n)$. Ainsi chaque variable x_i est opposée au moins une fois à chaque variable x_j et le schéma réalise $F_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

b. Lemme 4. — *Pour n vérifiant* $2^\lambda \leq n \leq 2^{\lambda+1}$ *on a l'inégalité,*

$$A_n \leq n(\lambda + 2) - 2^{\lambda+1}.$$

Ce lemme se déduit du précédent par récurrence sur n, si l'on remarque que n étant donné on peut trouver k tel que

$$2^{\lambda-1} \leq k \leq 2^\lambda \quad \text{et} \quad 2^{\lambda-1} \leq n - k \leq 2^\lambda.$$

c. Théorème 2 :

$$A_n \leq n\left(1 + \frac{1 - \mathrm{Log}_2 e + \mathrm{Log}_2 \mathrm{Log}_2 e}{\mathrm{Log}_2 n}\right) \mathrm{Log}_2 n.$$

Considérons la fonction

$$T(x) = x(\lambda + 2) - 2^{\lambda+1} - x\,\mathrm{Log}_2 x - x(1 - \mathrm{Log}_2 e + \mathrm{Log}_2 \mathrm{Log}_2 e).$$

Pour $x = 2^\lambda$ ou $x = 2^{\lambda+1}$, $T(x) < 0$.

Le maximum de $T(x)$ lorsque x croît de 2^λ à $2^{\lambda+1}$ est 0. Par conséquent, si $2^\lambda \leq x \leq 2^{\lambda+1}$, on a

$$x(\lambda + 2) - 2^{\lambda+1} \leq x\left(1 + \frac{1 - \mathrm{Log}_2 e + \mathrm{Log}_2 \mathrm{Log}_2 e}{\mathrm{Log}_2 x}\right) \mathrm{Log}_2 x.$$

Tenant compte du lemme 4, le théorème se déduit de cette inégalité.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) O. B. Lupanov, *Soviet Physics Dokl.*, 7, n° 6, décembre 1962.

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés arithmétiques des dérivations.*
Note (*) de Mlle **Nicole Hallier**, présentée par M. René Garnier.

Étude des dérivées et dérivées logarithmiques dans un anneau A, principalement lorsque A est local ou est un anneau de valuation discrète.

Dans toute cette Note, A désigne un anneau commutatif, à élément unité, intègre, local, et $\mathfrak{M}$ désigne son idéal maximal. Soit D une dérivation de A dans A : comme $D(\mathfrak{M}^n)$ est contenu dans $\mathfrak{M}^{n-1}$, D est une application uniformément continue de A dans A, donc peut se prolonger en une dérivation $\hat{D}$ du complété $\hat{A}$ de A pour la topologie $\mathfrak{M}$-adique : nous pourrons donc supposer A complet.

1. Existence d'un corps de représentants L de A tel que $D(L) = \{o\}$. — Dans ce paragraphe, A est un anneau nœthérien et complet tel que A et $A/\mathfrak{M}$ soient d'égale caractéristique. Le noyau A′ de l'application continue D est un sous-anneau fermé de A complet, donc A′ est complet; l'idéal $\mathfrak{M}' = \mathfrak{M} \cap A'$ est l'ensemble des éléments non inversibles de A′, donc A′ est local.

Théorème. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* A *admette un corps de représentants* L *tel que* $D(L) = \{o\}$ *est que l'application* $\rho : A'/\mathfrak{M}' \to A/\mathfrak{M}$ *soit bijective.*

Cette application est toujours injective. La nécessité est facile. La suffisance résulte du théorème de Cohen appliqué à A′.

Cas particulier. — Si le corps $A/\mathfrak{M}$ est parfait, de caractéristique p différente de zéro, l'unique corps de représentants L de A est parfait : comme tout élément de L est alors de la forme x^p, D(L) est réduit à zéro.

2. Propriétés des dérivations d'un anneau L[[X]] lorsque $DL = \{o\}$. — Soit $\mathfrak{D}$ l'idéal engendré par D(A). Désignons par α l'élément DX que nous supposerons dans $\mathfrak{M}$: Alors, $\mathfrak{D}$ est l'idéal principal αA et est contenu dans $\mathfrak{M}$. L'ensemble des unités de A est le groupe multiplicatif U des séries formelles d'ordre nul.

Propriété 1. — *Toute dérivée logarithmique appartenant à* $\mathfrak{D}$ *est la dérivée logarithmique d'une unité de* A.

Propriété 2. — *Tout élément de* $\mathfrak{D}$ *qui est la dérivée d'un élément du corps des fractions* K *de* A *est la dérivée d'un élément de* A.

Ces résultats se démontrent en écrivant les éléments considérés sous forme de produits d'une puissance de X et d'une série d'ordre nul.

3. Étude d'une dérivation particulière de A. — Dans ce paragraphe, nous supposerons la caractéristique p de A non nulle, et $\mathfrak{D}$ contenu dans $\mathfrak{M}$.

Propriété 1. — *Si la dérivation* D^p *est égale à* aD, a *appartient au noyau de* D.

Appliquons la formule de Barsotti-Cartier à un élément x de A tel que Dx soit différent de zéro

$$D^p\left(\frac{Dx}{x}\right) = a\,D\left(\frac{Dx}{x}\right) + Da\frac{Dx}{x} = a\,D\left(\frac{Dx}{x}\right).$$

Nous en déduisons que Da est nul.

Propriété 2. — *Si la dérivation* D^p *est égale à* aD, *la dérivation* $\Delta = b$D *vérifie :*

$$\Delta^p = a'\Delta, \qquad a' = ab^{p-1} + b^{-1}(bD)^{p-1}(b).$$

Ceci résulte de la formule de Hochschild

$$(bD)^p = b^p D^p + (bD)^{p-1}(b).D.$$

Supposons b dans A : si a est dans A (resp. $\mathfrak{M}$), a' est dans A (resp. $\mathfrak{M}$).

Propriété 3. — *Si la dérivation* D^p *est égale à* aD, *a étant un élément du groupe des unités* U *de* A, *tout élément t de* $\mathfrak{L}$ *qui est la dérivée logarithmique d'un élément x de* K *est la dérivée logarithmique d'un élément u de* U.

Si x appartient à U, la propriété est établie. Remplaçant x par un élément de $A^p x$, nous pouvons supposer x dans A. Nous voyons alors par récurrence que $D^n x/ax$ est dans $\mathfrak{M}$ pour tout n positif. Il suffit donc de prendre u^{-1}, avec $u = -1 + (D^{p-1}x/ax)$.

Propriété 4. — *Si la dérivation* D^p *est égale à* aD, *a étant un élément du groupe des unités* U *de* A, *tout élément t de* A *qui est la dérivée d'un élément x de* K *est la dérivée d'un élément de* A.

Nous voyons que t est la dérivée de l'élément $D^{p-2}(a^{-1}t)$ de A.

(*N. B.* — Le cas $p = 2$ ne fait pas exception, car D^0 est l'identité.)

4. Étude de dérivations dans un anneau de valuation discrète. — Dans ce paragraphe, A est un anneau de valuation discrète, de caractéristique p; l'idéal $\mathfrak{L}$ est contenu dans $\mathfrak{M}$. Le groupe des unités de A est U. Soit z une uniformisante de A.

1° *Étude de l'idéal* $\mathfrak{L}$. — Comme A est de valuation discrète, l'idéal $\mathfrak{L}$ est principal. Soit y un élément de A tel que $v(Dy)$ soit minimal : ainsi $\mathfrak{L}$ est l'idéal engendré par Dy. Si $v(Dy)$ est égal à $v(Dz)$, l'idéal $\mathfrak{L}$ est engendré par Dz. Sinon, montrons qu'il existe un élément u de U tel que $v(Du)$ soit égal à $v(Dy)$. L'élément y de A s'écrit uz^n, avec u dans U, n entier positif ou nul.

Si n est nul modulo p, l'égalité $v(Dy) = v(Du) + n$ montre que n est nul, donc y est dans U.

Si n n'est pas multiple de p, $v(Dz)$ ne peut être supérieur à $v(Dy)$ que si Du n'est pas nul

$$v(Dy) \geq \mathrm{Inf}[n + v(Du),\ n - 1 + v(Dz)].$$

Or, les trois hypothèses n diffèrent de zéro, $v(Dy)$ inférieur (resp. inférieur ou égal) à $v(Dz)$ [resp. $v(Du)$] conduisent à une incompatibilité.

2° *Étude de la validité des propriétés* 1 *et* 2 *du paragraphe* 2. — Soit A′ le noyau de la dérivation D de A : l'idéal $\mathfrak{M}' = \mathfrak{M} \cap A$ est l'unique idéal maximal de A′.

Si l'application ρ de $A'/\mathfrak{M}'$ dans $A/\mathfrak{M}$ *est bijective, l'idéal* $\mathfrak{Q}$ *est engendré par* Dz.

Soit y un élément de A tel que Dy engendre $\mathfrak{Q}$: nous allons montrer que $\nu(Dy)$ est égal à $\nu(Dz)$: comme ρ est bijective, il existe un élément m dans $\mathfrak{M}$ tel que Dy soit égal à Dm. Écrivons m sous la forme uz^n (n positif)

$$Dm = Du\, z^n + n Dz\, z^{n-1} u.$$

D'après le caractère minimal de $\nu(Dm)$, n ne peut pas être nul modulo p. Comme $\nu(Dm)$ est inférieur ou égal à $\nu(Du)$ et que n est positif, $\nu(Dm)$ vaut $\nu(Dz) + n - 1$, donc n est égal à 1, d'où le résultat.

Lorsque ρ est bijective, nous savons d'après le paragraphe 1, que A admet un corps de représentants L tel que D(L) soit réduit à o. Dans ces conditions, A vérifie les propriétés 1 et 2 énoncées au paragraphe 2.

Nous allons montrer que la propriété 1 subsiste si nous supposons seulement que Dz engendre $\mathfrak{Q}$.

Propriété 1 *bis*. — *Si l'idéal* $\mathfrak{Q}$ *est engendré par* Dz, *toute dérivée logarithmique appartenant à* $\mathfrak{Q}$ *est la dérivée logarithmique d'une unité.*

Supposons que l'élément t, de la forme bDz, b appartenant à A, soit la dérivée logarithmique de x, que nous écrirons uz^r; l'entier relatif r s'écrit $hp + s$, s étant un entier non négatif, inférieur à p. La dérivée logarithmique de uz^s est t, donc nous pouvons nous limiter au cas où r est un entier non négatif, inférieur à p,

$$Dx = Du\, z^r + r Dz\, z^{r-1} u = xb\, Dz.$$

Si r n'est pas nul, $\nu(Dx)$ vaut $\nu(Dz) + \nu(x) - 1$, mais aussi $\nu(Dz) + \nu(x) + \nu(b)$, ce qui contredit le fait que b est dans A : la dérivée logarithmique de x n'est donc dans $\mathfrak{Q}$ que si $\nu(x)$ est multiple de p et nous avons alors $t = Du/u$.

3° *Étude du noyau* A′ *de* D *lorsque* $\mathfrak{Q}$ *est engendré par* Dz.

Propriété. — *Lorsque* $\mathfrak{Q}$ *est engendré par* Dz, A′ *est l'ensemble des éléments de la forme* uz^{kp}, *où* u *est une unité appartenant à* A′ *et* k *un entier non négatif.*

Il est clair que les éléments de cette forme appartiennent à A′. Soit x un élément de A′ que nous écrirons uz^n,

$$Dx = Du\, z^n + n Dz\, z^{n-1} u = 0.$$

Si n est nul modulo p, Du est nécessairement nul, donc u appartient à A′.

Si n n'est pas multiple de p, comme $\nu(Du)$ est supérieur ou égal à $\nu(Dz)$, l'égalité $z\,Du + n\,Dz\,u = 0$ entraîne la nullité de Du, donc celle de n modulo p, d'où une contradiction.

....

4° *Étude de dérivations* D *telles que* D^p *soit un multiple* aD *de* D. — Comme dans le paragraphe 3, nous démontrons que Da est nul.

PROPRIÉTÉ. — *L'élément a appartient à* A.

a. Supposons que, quel que soit x dans A, $\nu(Dx)$ *soit supérieur ou égal à* $\nu(x)$: comme D n'est pas la dérivation nulle, il existe un x dans A tel que Dx soit différent de zéro. L'hypothèse, appliquée successivement à Dx, D^2x, ..., $D^{p-1}x$ montre que

$$\nu(a) + \nu(Dx) = \nu(D^p x) \geqq \nu(D^{p-1}x) \geqq \ldots \geqq \nu(D^2x) \geqq \nu(Dx).$$

Alors, $\nu(a)$ est positif ou nul, donc a est un élément de A.

b. Supposons qu'il existe un x dans A *tel que* $\nu(Dx)$ *soit inférieur à* $\nu(x)$: écrivons x sous la forme uz^n. Si n était multiple de p, $\nu(Dx)$ serait égal à $n + \nu(Du)$, donc ne pourrait être inférieur à n, puisque Du appartient à $\mathfrak{M}$,

$$\nu(Dx) \geqq \operatorname{Inf}[\nu(Du) + n, \nu(Dz) + n - 1].$$

Les deux nombres $\nu(Du) + n$ et $\nu(Dz) + n - 1$ sont supérieurs ou égaux à n, donc le cas b est impossible.

PROPRIÉTÉ. — *L'élément a est dans* U *si et seulement si* $\nu(Dz)$ *est égal à* $\nu(z)$ *(donc vaut* 1*). Dans ces conditions, nous avons*

$$\nu(x) = \nu(Dx) = \ldots = \nu(D^{p-1}x) = \nu(D^p x) \quad \text{si } \nu(x) \neq kp.$$
$$\nu(x) + 1 \leqq \nu(Dx) = \nu(D^2x) = \ldots = \nu(D^{p-1}x) = \nu(D^p x) \quad \text{si } \nu(x) = kp.$$

La démonstration est analogue à celle de la propriété précédente.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(*École Normale Supérieure*, 48, *boulevard Jourdan*, *Paris*, 14e.)

ALGÈBRE. — *Sur un problème de disjonction (ensembliste, algébrique, etc.).*
Note (*) de M. **Pierre Robert**, transmise par M. Louis Antoine.

Dans le cadre des φ-espaces [1] on étudie un problème dont voici l'énoncé dans un cas particulier : $(a_i)_{i \in I}$ étant une famille de cardinaux finis ou non et $(X_i)_{i \in I}$ une famille de parties d'un surcorps K de k de caractéristique p, à quelle condition existe-t-il une famille $(Y_i)_{i \in I}$ algébriquement disjointe sur k [resp. (si $p > 0$) p-disjointe sur k] telle que pour tout i, $Y_i \subset X_i$ et $\operatorname{dimal}_k k(Y_i) = a_i$[resp. $\dim(k, p)\, k^p(Y_i) = a_i$], et comment l'obtenir.

On désigne par $\mathcal{A} = (a_i)_{i \in I}$, $\mathcal{B} = (b_i)$, ..., des familles de cardinaux, et par $(X_i)_{i \in I}$, (Y_i), ..., des familles de parties d'un φ-espace E. Pour tout $J \subset I$, on note : $X_J = \cup X_i\, [i \in J]$ et $a_J = \sum a_i\, [i \in J]$.

Définition. — Une famille $(X_i)_{i \in I}$ est dite « de type $\mathcal{A} = (a_i)_{i \in I}$ » si : Pour tout $J \subset I$, $\dim \varphi(X_J) \geqq a_J$.

Si (X_i) contient (Y_i) φ-disjointe et telle que $\dim \varphi(Y_i) = a_i$ pour tout i, (Y_i) est de type $\mathcal{A} = (a_i)$ [*cf.* [1], théorème 3], donc (X_i) est aussi de type $\mathcal{A}$. La réciproque n'est pas toujours vraie; mais on a le :

Théorème 1. — « *Toute* » *famille* « *finie* » *de type* $\mathcal{A}$ *contient une famille* φ*-disjointe de type* $\mathcal{A}$.

Ce théorème admet pour cas particulier (φ-espace discret, i. e. ensemble et $a_i = 1$ pour tout i) le théorème de König-Hall [2]. Soit (X_i) de type (a_i).

Quand les cardinaux a_i sont finis, voici deux méthodes pour obtenir une famille φ-disjointe, incluse, de type $\mathcal{A}$. On pose, de façon que $\dim \varphi(X_i) - a_i$ croisse avec i, $I = \{1, 2, \ldots, n\}$. Puis :

1° On construit $(Y^i_j)_{j \leqq i}$ φ-disjointe, chaque Y^i_j étant une partie φ-libre de X_j ayant a_j éléments. (Y^i_j) se déduit de (Y^{i-1}_j) ainsi : soit $A = \cup Y^{i-1}_j [j \leqq i-1]$, et Z une φ_A-base de $\varphi_A(X_i)$ incluse dans X_i. Si $\operatorname{card} Z \geqq a_i$, il suffit de prendre $Y^i_j = Y^{i-1}_j$ si $j < i$ et $Y^i_i \subset Z$. Si $\operatorname{card} Z < a_i$, posant $T_j = Y^{i-1}_j$ si $j < i$ et $T_i = Z$, on construit :

$$K_0 = \{1, \ldots, i-1\}, \qquad A_0 = \varphi(\cup T_j [j \in K_0 + i]), \qquad \ldots,$$
$$K_p = \{j / j \in K_{p-1} \text{ et } X_j \subset A_{p-1}\}, \qquad A_p = \varphi(\cup T_j [j \in K_p + i]), \qquad \ldots.$$

On s'arrête pour le premier entier q tel que $X_i \not\subset A_q$. Par échanges successifs dans A_{q-k-1} sur A_{q-k} pour $k = 0$, puis $k = 1, \ldots$, et $k = q-1$, on démontre que :

$$\forall\, x \in X_i - A_q, \quad \exists\, e(q-1) \in T_{i(q-1)}, \qquad \text{où} \quad i(q-1) \in K_{q-1} - K_q,$$
$$\forall\, \varepsilon(q-1) \in X_{i(q-1)} - A_{q-1}, \quad \exists\, e(q-2) \in T_{i(q-2)}, \qquad \text{où} \quad i(q-2) \in K_{q-2} - K_{q-1}, \qquad \ldots,$$
$$\forall\, \varepsilon(0) \in X_{i(0)} - A_0,$$

tout ceci de façon que, en posant

$$T^1_{i(k)} = T_{i(k)} - e(k) + \varepsilon(k) \quad \text{pour } 0 \leqq k \leqq q-1, \qquad T^1_i = T_i + x \quad \text{et} \quad T^1_j = T_j$$

pour les autres $j \leq i$, (T^1_j) est φ-disjointe et chaque T^1_j φ-libre. Ce procédé s'itère sur (T^1_j), ... et dès que T^k_i a a_i éléments, on prend $(Y^i_j) = (T^k_j)$.

2° *Suppressibilité.* — On enlève des éléments aux X_i tels que $\dim \varphi(X_i) > a_i$ pour en diminuer la dimension, les familles intermédiaires étant de type $\mathcal{A}$; d'où (Y_i) de type $\mathcal{A}$ telle que pour tout i $\dim \varphi(Y_i) = a_i$. (Y_i) est alors φ-disjointe [*cf.* (1), corollaire du théorème 3], donc solution. Voici comment procéder en pratique : supposant essentiellement $\dim \varphi(X_i) \leq a_i$ pour tout i, soit Z une φ-base de $\varphi(X_1)$ incluse dans X_1. $x \in Z$ est dit suppressible si

$$\forall J \subset I - 1, \qquad \dim \varphi(X_J \cup (Z - x)) \geq a_J + a_1.$$

Soit $x_1 \in Z$. Si x_1 est suppressible, on l'enlève de Z : $Z_1 = Z - x_1$. Sinon on le garde : $Z_1 = Z$. Puis on itère avec Z_1 : soit $x_2 \in Z_1 - x_1$, ... Dès que, ou bien on obtient a_1 éléments non suppressibles, ou bien il ne reste que a_1 éléments, on pose Y_1 ces a_1 éléments et l'on itère ce procédé pour $(X_i)_{i \in I-1}$ dans E considéré comme φ_{Y_1}-espace, etc. D'où (Y_i) solution.

Remarque. — La résolution est d'autant plus aisée que I a moins d'éléments. Voici deux manières de diminuer I : 1° La relation R : $\varphi(X_i) = \varphi(X_j)$ sur I est une relation d'équivalence, et $(X_i)_{i \in I}$ est de type $\mathcal{A} = (a_i)$ si et seulement si $(X_\alpha)_{\alpha \in I/R}$ est de type $\mathcal{A}' = (a_\alpha)$. De toute solution de (X_α) on déduit alors aisément une solution de (X_i); 2° Soit $J \subset I$ tel que $\dim \varphi(X_J) = a_J$. Toute solution de $(X_i)_{i \in I}$ se compose d'une solution de $(X_i)_{i \in J}$ « associée » à une solution de $(X_i)_{i \in I-J}$ dans E considéré comme φ_{X_J}-espace, et réciproquement.

Quand certains a_i sont infinis, le théorème 1 résulte de :

LEMME 1. — *Toute famille* (X_i) *« dénombrable » au plus telle que* $\dim \varphi(X_i) = a$ *pour tout* i *contient* (Y_i) *φ-disjointe telle que* $\dim \varphi(Y_i) = a$ *pour tout* i.

Ce lemme résulte de ce que pour tout i, il existe $Y_i \subset X_i$, $\dim \varphi(Y_i)$ égal a tel que : pour tout j dans I $\dim_{Y_i} \varphi_{Y_i}(X_j) = a$. Soit, en effet, Z_i partie libre de X_i, $\operatorname{card} Z_i = a$, et $(Tl)_{l \in L}$ une famille de parties de Z_i telle que : $\operatorname{card} L > \aleph_0$, pour tout l $\operatorname{card} Tl = a$, et pour tout $l \neq m$ $\operatorname{card} Tl \cap Tm < \aleph_0$ [pour construire (Tl) on utilise $a^2 = a$ si $a > \aleph_0$, et si $a = \aleph_0$, *voir* (3), § 6, exercice 25]. On démontre alors que si $M \cup N$ est une partie libre telle que $\operatorname{card} M \cap N < a$, $\operatorname{card} M = \operatorname{card} N = a$, pour tout X tel que $\dim \varphi(X) = a$, on a

$$\dim_N \varphi_N(X) + \dim_M \varphi_M(X) = a.$$

Donc pour tout $j \in I$, il existe au plus *un* $l \in L$ tel que $\dim_{Tl} \varphi_{Tl}(X_j) < a$, et comme $\operatorname{card} L > \aleph_0$, le résultat.

COROLLAIRE. — *Pour qu'une famille « finie »* $(X_i)_{i \in I}$ *contienne une famille φ-disjointe* (Y_i) *telle que* $\dim \varphi(Y_i) = a_i$ *pour tout* i, *il faut et il suffit que : pour tout* $J \subset I_1$ *ensemble des* i *tels que* $0 < a_i < \aleph_0$, $\dim \varphi(X_J) \geq a_J$ *et pour tout* $i \in I$ *tel que* a_i *soit infini*, $\dim \varphi(X_i) \geq a_i$, *ces inégalités étant indépendantes (i. e. considérant une quelconque de ces inégalités, il existe des familles les vérifiant toutes, sauf celle-ci).*

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une famille* $(X_i)_{i\in I}$, *où* $\dim\varphi(X_i)$ *est fini pour tout i contienne une famille* φ*-disjointe* (Y_i) *telle que* $\dim\varphi(Y_i) = a_i$ *pour tout i (donc* a_i *fini), il faut et il suffit que :*

$$\text{pour tout J fini,}\quad J\subset I,\quad \dim\varphi(X_J) \geqq a_J$$

(*ces inégalités étant indépendantes si les* a_i *sont tous* > 0).

Soit, en effet, pour tout i, $Z_i\subset X_i$ une φ-base de $\varphi(X_i)$. Comme pour tout J fini, $J\subset I$, $\dim\varphi(Z_J)\geqq a_J$, l'ensemble F_J des $(Y_i)_{i\in J}$ φ-disjointes telles que $Y_i\subset Z_i$ et $\operatorname{card} Y_i = a_i$ est non vide. L'ensemble S des solutions pour (Z_i) est : $S = \operatorname{Lim\,proj}((F_J), (f_{JK}))$, où si $J\subset \dot{K}$, f_{JK} est la restriction évidente de F_K à F_J. On enlève à chaque F_J juste ce qu'il faut (d'où G_J) pour que les restrictions g_{JK} des f_{JK} aux G_K soient surjectives et que

$$S = \operatorname{Lim\,proj}((G_J), (g_{JK}));$$

d'où $S\neq\emptyset$ (théorème de Zorn ou récurrence transfinie sur I bien ordonné). Les constructions 1° et 2° du théorème 1 peuvent se poursuivrent par récurrence transfinie (si $\operatorname{card} I > \aleph_0$) en considérant un bon ordre (initial) sur I.

Le théorème 2 est faux dès que pour un indice i, $\dim\varphi(X_i)$ est infini (*voir* corollaire 3). On a cependant :

THÉORÈME 3. — *Toute famille « dénombrable »* (X_i) *telle que* $\dim\varphi(X_i)$ *soit infini pour tout i contient une famille* φ*-disjointe* (Y_i) *telle que :*

$$\text{quel que soit } i:\quad \dim\varphi(X_i) = \dim\varphi(Y_i).$$

L'ensemble L des $\dim\varphi(X_i)$ étant une partie de l'ensemble des cardinaux infinis $<\dim E$ est bien ordonné par l'ordre induit. Soit $\alpha = \operatorname{ord}(L)$ et $\nu\to l_\nu$ l'isomorphisme de l'ensemble $o(\alpha)$ des ordinaux $<\alpha$ sur L. Pour tout $\nu<\alpha$ on note I_ν (resp. J_ν) l'ensemble des $i\in I$ tels que $\dim\varphi(X_i) = l_\nu$ (resp. $\leqq l_\nu$). Voici d'abord un lemme pour bien minorer (l_ν) :

LEMME 2. — *Soit* α *un ordinal, pour qu'il existe une application f de* $o(\alpha)$ *dans lui-même telle que : a.* $f(0) = 0$ *et* $f(\xi)<\xi$ *pour tout ordinal* ξ, $0<\xi<\alpha$; *b. pour tout* $\xi<\alpha$ *et tout* $o\subset o(\xi)$ *tels que* $\operatorname{Sup}\eta\,[\eta\in o] = \xi$, *on a aussi :* $\operatorname{Sup} f(\eta)\,[\eta\in o] = \xi$, *il faut et il suffit que* $\alpha<\omega_1$, *i. e.* α *fini ou dénombrable.*

Comme la propriété n'est pas vraie pour ω_1 [*cf.* (3), § 6, exercice 23], elle est *a fortiori* fausse pour tout ordinal $\alpha\geqq\omega_1$. Inversement, on démontre que si $(\alpha_\nu)_{\nu\in o(\beta)}$ est une famille croissante d'ordinaux telle qu'il existe f (resp. f_ν) application de $o(\beta)$ [resp. $o(\alpha_\nu)$] dans lui-même vérifiant a et b, et si $\alpha = \operatorname{Sup}\alpha_\nu\,[\nu\in o(\beta)]$, il existe une application de $o(\alpha)$ dans lui-même vérifiant a et b. D'où la réciproque par récurrence transfinie dans $o(\omega_1)$: si α a un prédécesseur $\alpha-$, on choisit $f(\alpha-)<\alpha-$ quelconque; si α n'a pas de prédécesseur, il existe $(\alpha_n)_{n<\omega_0}$ strictement croissante telle que $\alpha_n<\alpha$ et $\operatorname{Sup}\alpha_n = \alpha$ (4).

Soit f une application de $o(\alpha)$ dans lui-même vérifiant a et b. Posant pour tout $\nu<\alpha$, $m_\nu = l_{f(\nu)}$ si $\nu\neq 0$ et $m_0 = 0$, on démontre par *récurrence*

transfinie sur $\nu < \alpha$ l'existence de $(Z_i^\nu)_{i \in J_\nu}$ φ-disjointe, où chaque Z_i^ν est une partie libre de X_i et $\operatorname{card} Z_i^\nu = \dim \varphi(X_i) = l_{\tau(i)}$, ces familles vérifiant : pour tout $\nu < \alpha$ et tout $i \in J_\nu$, $(Z_i^\lambda)_{\tau(i) \leq \lambda \leq \nu}$ est décroissante et $\operatorname{card}(Z_i^{\tau(i)} - Z_i) \leq m_{\tau(i)}$. On démontre enfin que $\left(\bigcap_\nu Z_i^\nu\right)$ est solution.

Soit $(X_i)_{i \in I}$, I dénombrable, et N (resp. K; resp. I′) l'ensemble des $i \in I$ tels que $\dim \varphi(X_i) = \aleph_0$ (resp. $< \aleph_0$; resp. $> \aleph_0$). On démontre les :

Corollaire 1. — *Toute solution sur* $I - I'$ *se prolonge en une solution sur* I, *i. e. pour toute* $(a_i)_{i \in I - I'}$ *et toute* $(Z_i)_{i \in I - I'}$ φ*-disjointe où* $Z_i \subset X_i$ *et* $\dim \varphi(Z_i) = a_i$, *il existe* $(Z_i)_{i \in I}$ φ*-disjointe, incluse dans* (X_i) *et telle que* $\dim \varphi(Z_i) = \dim \varphi(X_i)$ *pour les i restant.*

Corollaire 2. — *Si l'une des conditions : a.* $N = \emptyset$; *b.* K *est fini, est réalisée, alors* (X_i) *contient* (Y_i) φ*-disjointe telle que* $\dim \varphi(Y_i) = \dim \varphi(X_i)$ *pour* $i \in I - K$ *et* $\dim \varphi(Y_i) = a_i$ *pour* $i \in K$, *si et seulement si :*

$$\textit{pour tout } J \textit{ fini}, \quad J \subset K, \quad \dim \varphi(X_J) \geq a_J.$$

Corollaire 3. — *Si* $\operatorname{card} K = \aleph_0$ *et* $N \neq \emptyset$, *soit* $(a_i)_{i \in K}$ *telle que pour tout* J *fini,* $J \subset K$, $\dim \varphi(X_J) \geq a_J$. *Soit, de plus,* $(Y_i)_{i \in K}$ φ*-disjointe, où* $Y_i \subset X_i$ *et* $\dim \varphi(Y_i) = a_i$ (*cf.* théorème 2). *En posant* $Y = Y_K$ *et* H *l'ensemble des* $i \in N$ *tels que* $\dim_Y \varphi_Y(X_i) < \aleph_0$, *on a :*

a. $(Y_i)_{i \in K}$ *se prolonge en une solution sur* I *si et seulement si* $H = \emptyset$;

b. Si $H \neq \emptyset$, *il n'existe de solution sur* I *que si* $\dim_Y \varphi_Y(X_K) = \aleph_0$;

c. Si $H \neq \emptyset$ *et* $\dim_Y \varphi_Y(X_K) < \aleph_0$, *soit* $\mathcal{A} = (a_i)_{i \in K \cup H}$, *où les* a_i *pour* $i \in H$ *sont finis suffisamment grands* [*ainsi pour* $a_H > \dim_Y \varphi_Y(X_{H \cup K})$], *alors* (X_i) *est de type* $\mathcal{A}$ *et ne contient aucune famille* φ*-disjointe de type* $\mathcal{A}$.

Exemples : 1° Disjonction algébrique [*cf.* (5), chap. II, § 12]; 2° K surcorps de k de caractéristique $p > 0$,

$$\varphi(X) = k^p(X); \qquad \dim \varphi(X) = \log_p([k(X) : k^p(X)]) = \dim(k, p)\, k^p(X)$$

est le degré d'imperfection de $k(X)$ sur k [*cf.* (5), chap. II, * 17]; 3° Toute « géométrie » G au sens de [(1), réf. (2)] (III, chap. I, § 4 et chap. II, § 1); $\dim \varphi(X)$ est la dimension de la sous-variété $\varphi(X)$ moins 1; disjonction géométrique (affine ou projective).

Corollaire. — *Soit* $(V_i)_{i \in I}$ *une famille finie (resp. quelconque) de sous-variétés (resp. de dimension finie) d'une géométrie* G *quelconque. Il existe une famille* $(W_i)_{i \in I}$ *géométriquement disjointe (i. e.* $\cup W_i$ *est une union directe) telle que pour chaque* i W_i *soit une sous-variété de dimension* a_i *de* V_i *si et seulement si : pour tout* J *fini,* $J \subset I$, $\dim_G(\cup V_i[i \in J]) \geq a_J + \operatorname{card} J - 1$.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) P. Robert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 34.
(2) C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications*, chap. 10, 2e éd., Dunod, 1963.
(3) Bourbaki, *Théorie des ensembles*, chap. III.
(4) A. Denjoy, *L'énumération transfinie*, Livre I, chap. II, 39, p. 83.
(5) O. Zariski et P. Samuel, *Commutative Algebra.*

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transformée de Fourier-Carleman d'une fonction presque périodique de spectre donné.* Note (*) de Mlle **Aimée Baillette**, transmise par M. Jean Leray.

On se donne une suite $\Lambda = (\lambda_j)$ réelle, positive, croissante, de densité supérieure finie D^*.

$$0 < \lambda_j < \lambda_{j+1}, \qquad \lim_{\to\infty} \lambda_j = \infty, \qquad \overline{\lim_{j\to\infty}} \frac{j}{\lambda_j} = D^* < \infty.$$

On désigne par $C(w)$ le produit canonique associé à Λ

$$C(w) = \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 - \frac{w^2}{\lambda_j^2}\right).$$

Nous dirons que Λ est une suite (P) si la fonction $1/C(w)$ est la transformée de Fourier-Carleman d'une fonction f presque périodique, indéfiniment dérivable, dont toutes les dérivées sont presque périodiques. On a alors

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2 \sin \lambda_k x}{C'(\lambda_k)},$$

$$f^{(n)}(0) = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

Des exemples de suites (P) sont étudiés dans [1].

Le théorème suivant permet de construire des suites (P) :

Théorème 1. — *Soit* A_k *le point de coordonnées* (k, λ_k) *et* a_k *l'abscisse du point d'intersection de la droite* $A_k A_{k+1}$ *avec l'axe des abscisses*

$$\frac{k+1-a_k}{k-a_k} = \frac{\lambda_{k+1}}{\lambda_k}.$$

1° *Si* $\lim_{k\to\infty} a_k = \infty$, Λ *est une suite* (P);

2° *Si* $\overline{\lim_{k\to\infty}} a_k < \infty$, Λ *n'est pas une suite* (P).

Pour que Λ soit une suite (P), il faut et il suffit que

$$\lim_{k\to\infty} |C'(\lambda_k)| \lambda_k^{-n} = \infty \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Le théorème 1 découle donc du lemme suivant :

Lemme 1. — *Si la suite* Λ *est telle que :*

$$\frac{p+1}{2} < \underline{\lim_{k\to\infty}} a_k \leq \overline{\lim_{k\to\infty}} a_k < \frac{q+1}{2},$$

p et q étant deux entiers relatifs, pour $k > k_0(p, q)$, on a

$$K_1 \lambda_k^p \leq |C'(\lambda_k)| \leq K_2 \lambda_k^q,$$

K_1 et K_2 étant deux constantes positives qui dépendent de p et q.

Le théorème 1 ne donne pas une condition nécessaire et suffisante pour que Λ soit une suite (P). Il existe, en effet, des suites (P) pour lesquelles

$$\overline{\lim_{k\to\infty}}\, a_k = \infty \quad \text{et} \quad \underline{\lim_{k\to\infty}}\, a_k = -\infty,$$

On a le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que Λ soit une suite* (P) *est que*

$$\lim_{k\to\infty} \frac{1}{\log \lambda_k} \int_0^1 \frac{t + \lambda_k \left[D(\lambda_k t) - D\left(\frac{\lambda_k}{t}\right) \right]}{1 - t^2}\, dt = \infty.$$

$D(t)$ étant la fonction de densité de la suite Λ

$$D(t) = \frac{1}{t} \sum_{\lambda_k < t} 1.$$

La démonstration de ce théorème repose sur les lemmes suivants :

LEMME 2. — *Soit r un nombre réel positif n'appartenant pas à la suite Λ. On a*

$$\log |C(r)| = 2r \int_0^1 \frac{D(rt) - D\left(\frac{r}{t}\right)}{1 - t^2}\, dt.$$

Ce lemme est démontré dans [2].

LEMME 3. — *Soit*

$$C_k(w) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}} \left(1 - \frac{w^2}{\lambda_j^2}\right).$$

On a

$$\log |C_k(\lambda_k)| = 2 \int_0^1 \frac{t + \lambda_k \left[D(\lambda_k t) - D\left(\frac{\lambda_k}{t}\right) \right]}{1 - t^2}\, dt.$$

Le lemme 3 découle du lemme 2 appliqué au produit canonique $C_k(w)$, associé à la suite $\Lambda - \{\lambda_k\}$, la fonction de densité de cette dernière suite étant égale à

$$D(t) \quad \text{pour} \quad 0 \leq t \leq \lambda_k,$$
$$D(t) - \frac{1}{t} \quad \text{pour} \quad t > \lambda_k.$$

Ce lemme a pour conséquence le théorème 2, en effet : Pour que Λ soit une suite (P), il faut et il suffit que

$$\lim_{k\to\infty} \frac{\log|C'(\lambda_k)|}{\log\lambda_k} = \infty$$

ou

$$\lim_{k\to\infty} \frac{\log|C_k(\lambda_k)|}{\log\lambda_k} = \infty,$$

d'où le théorème 2.

L'obtention du théorème 1 à partir du théorème 2 est moins facile que sa démonstration directe.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. P. KAHANE, *Ann. Inst. Fourier*, 1955, p. 65-70.

(2) P. KOOSIS, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 1958, p. 127-128.

(*9, rue Jean Manalt, Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Le produit tensoriel de certaines* C^*-*algèbres.*

Note (*) de M. **Aubrey Wulfsohn**, présentée par M. Gaston Julia.

Soient A et B deux C*-algèbres. On montre que $A \otimes B$, leur C*-produit tensoriel [4], est à trace continue (GCR, GTC) si A et B sont à trace continue (GCR, GTC).

Une C^*-algèbre A est dite CCR si, pour toute $\pi \in \hat{A}$ (le spectre de A) et tout $x \in A$, $\pi(x)$ est compact. Une C^*-algèbre est dite GCR si elle admet une suite de composition à quotients CCR. Toute GCR-algèbre est de type I [Kaplansky [2]]. Soient B une C^*-algèbre, $\mathfrak{n}(B)$ l'idéal bilatère auto-adjoint des $y \in B$ tels que la fonction $\nu \to \mathrm{Tr}\,\nu(yy^*)$ soit finie continue sur $\hat{B}$. Posons $J(B) = \overline{\mathfrak{n}(B)}$; on dit que B est à trace continue si $J(B) = B$. Si une C^*-algèbre C admet une suite de composition $\{\mathfrak{c}_\rho\}_{\rho \leq \gamma}$ telle que, si $\rho < \gamma$, $\mathfrak{c}_{\rho+1}/\mathfrak{c}_\rho = J(C/\mathfrak{c}_\rho) \neq 0$, on dit que C est GTC [Dixmier [1]]. Si A ou B est de type I, $(A \otimes B)^\wedge = \hat{A} \times \hat{B}$. Si A et B sont CCR, $A \otimes B$ est CCR [4]. La notation $A \simeq B$ signifiera que A et B sont des C^*-algèbres isomorphes.

Proposition 1. — *Soient* A *et* B *deux* C^*-*algèbres,* A *ou* B *de type* I. *Soient* $\mathfrak{a}$ *et* $\mathfrak{b}$ *des idéaux bilatères fermés de* A *et* B *respectivement. Alors*

$$(A \otimes B)/(A \otimes \mathfrak{b} + \mathfrak{a} \otimes B) \simeq (A/\mathfrak{a}) \otimes (B/\mathfrak{b}).$$

Démonstration. — Désignons par P, Q les ensembles des états purs de A, B respectivement. Désignons par $P^{\mathfrak{a}}$, $Q^{\mathfrak{b}}$, $R^{\mathfrak{a},\mathfrak{b}}$ les ensembles des états purs de A, B, $A \otimes B$ qui sont identiquement nuls sur $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $A \otimes \mathfrak{b} + \mathfrak{a} \otimes B$ respectivement. Soient π_p, ν_q, ρ_r les éléments de $\hat{A}$, $\hat{B}$, $(A \otimes B)^\wedge$ correspondant à $p \in P$, $q \in Q$, $r \in R^{\mathfrak{a},\mathfrak{b}}$ respectivement. Notons

$$\pi = \bigoplus_{p \in P^{\mathfrak{a}}} \pi_p, \qquad \nu = \bigoplus_{q \in Q^{\mathfrak{b}}} \nu_q, \qquad \rho = \bigoplus_{r \in R^{\mathfrak{a},\mathfrak{b}}} \rho_r.$$

D'après [3] et [4] (cor. 3), $(A/\mathfrak{a}) \otimes (B/\mathfrak{b}) \simeq (\pi \otimes \nu)(A \otimes B)$.

Soit $r \in R^{\mathfrak{a},\mathfrak{b}}$. D'après [4] (lemme 13),

$$\rho_r = \pi_p \otimes \nu_q, \qquad \text{où} \quad \pi_p \in \hat{A}, \quad \nu_q \in \hat{B}.$$

Il existe un $y \in B$ tel que $\nu_q(y) \neq 0$, et si π_p n'est pas identiquement nulle sur $\mathfrak{a}$, il existe un $x \in \mathfrak{a}$ tel que $(\pi_p \otimes \nu_q)(x \otimes y) \neq 0$, ce qui contredit le fait que $\pi_p \otimes \nu_q$ est identiquement nulle sur $\mathfrak{a} \otimes B$. Donc $\pi_p \in (A/\mathfrak{a})^\wedge$. De la même manière on peut montrer que $\nu_q \in (B/\mathfrak{b})^\wedge$. Donc

$$\rho = \bigoplus_{p \in P^{\mathfrak{a}}, q \in Q^{\mathfrak{b}}} \pi_p \otimes \nu_q = \bigoplus_{p \in P^{\mathfrak{a}}} \pi_p \otimes \bigoplus_{r \in Q^{\mathfrak{b}}} \nu_q = \pi \otimes \nu.$$

Donc

$$(A/\mathfrak{a}) \otimes (B/\mathfrak{b}) \simeq (\pi \otimes \nu)(A \otimes B) \simeq (A \otimes B)/(A \otimes \mathfrak{b} + \mathfrak{a} \otimes B).$$

LEMME 1. — *Soient* A *une* CCR-*algèbre*, B *une* GCR-*algèbre*. *Alors* $A \otimes B$ *est une* GCR-*algèbre*.

Démonstration. — Si $\{\mathfrak{b}_\rho\}$ est une suite de composition pour B, il est facile de vérifier que $\{A \otimes \mathfrak{b}_\rho\}$ est une suite de composition pour $A \otimes B$. Si $\{\mathfrak{b}_\rho\}$ est bien choisie, $\mathfrak{b}_{\rho+1}/\mathfrak{b}_\rho$ est CCR. Donc $A \otimes (\mathfrak{b}_{\rho+1}/\mathfrak{b}_\rho)$ est CCR, et d'après la proposition 1, $(A \otimes \mathfrak{b}_{\rho+1})/(A \otimes \mathfrak{b}_\rho)$ est CCR.

THÉORÈME 1. — *Si* A *et* B *sont deux* GCR-*algèbres*, $A \otimes B$ *est une* GCR-*algèbre*.

Démonstration. — Si $\{\mathfrak{a}_\rho\}$ est une suite de composition pour A, à quotients CCR, $\{\mathfrak{a}_\rho \otimes B\}$ est une suite de composition pour $A \otimes B$, et d'après le lemme 1, $(\mathfrak{a}_{\rho+1}/\mathfrak{a}_\rho) \otimes B$ est GCR. D'après la proposition 1, $(\mathfrak{a}_{\rho+1} \otimes B)/(\mathfrak{a}_\rho \otimes B)$ est GCR.

LEMME 2. — *Soient* A *et* B *deux* $C^\star$-*algèbres*, A *ou* B *de type* I. *Alors* $J(A) \otimes J(B) \subset J(A \otimes B)$.

Démonstration. — Parce que $(A \otimes B)^\wedge = \hat{A} \times \hat{B}$ topologiquement, le produit algébrique $\mathfrak{n}(A) \otimes \mathfrak{n}(B)$ est contenu dans $J(A \otimes B)$. Le lemme en résulte en prenant l'adhérence.

THÉORÈME 2. — *Si* A *et* B *sont deux* $C^\star$-*algèbres à trace continue*, $A \otimes B$ *est à trace continue*.

Démonstration :

$$A \otimes B = J(A) \otimes J(B) \subset J(A \otimes B), \qquad \text{donc} \quad A \otimes B = J(A \otimes B).$$

Dans ce qui suit, identifions le spectre d'un idéal bilatère fermé d'une $C^\star$-algèbre A à une partie ouverte de $\hat{A}$.

THÉORÈME 3. — *Si* A *et* B *sont deux* GTC-*algèbres*, $A \otimes B$ *est une* GTC-*algèbre*.

Démonstration. — Soient $\{\mathfrak{a}_\rho\}_{\rho \leq \alpha}$ et $\{\mathfrak{b}_\rho\}_{\rho \leq \beta}$ les suites de composition canoniques de A et B respectivement. Posons

$$E_{(\sigma,\nu)} = \bigcup_{(\sigma',\nu') \leq (\sigma,\nu)} \hat{\mathfrak{a}}_{\sigma'} \times \hat{\mathfrak{b}}_{\nu'},$$

où les (σ', ν') sont dans l'ordre lexicographique. Puisque A et B sont GCR, $A \otimes B$ est GCR. Nous montrons que l'ordinal $\beta\alpha$ et la suite $\{E_{(\sigma,\nu)}\}$ satisfont aux propriétés *a*, *b*, *c* de [1] (prop. 13). Les propriétés *a* et *b* sont immédiates. Pour $\sigma < \alpha$, $\nu < \beta$, on a

$$\begin{aligned} E_{(\sigma+1,\nu+1)} - E_{(\sigma+1,\nu)} &= [(\hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B}) \cup (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1})] - [(\hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B}) \cup (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_\nu)] \\ &= [\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1}] - [(\hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B}) \cup (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_\nu)] \\ &= (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu). \end{aligned}$$

Chaque point de $(\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu)$ admet dans $(\hat{A} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{B} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu)$ un système fondamental de voisinages fermés. La partie $(\hat{A} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{B} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu)$ est fermée dans $\hat{A} \times \hat{B}$, donc fermée dans $\hat{A} \times \hat{B} - E_{(\sigma+1,\nu)}$. La partie

$(\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu)$ est ouverte dans $\hat{A} \times \hat{B} - E_{(\sigma+1,\nu)}$ parce que

$$\begin{aligned}&(\hat{A} \times \hat{B} - E_{(\sigma+1,\nu)}) - (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} - \hat{\mathfrak{a}}_\sigma) \times (\hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} - \hat{\mathfrak{b}}_\nu)\\ &\quad = [\hat{A} \times \hat{B} - E_{(\sigma+1,\nu)}] - [(\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} \cup \hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B}) - (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_\nu \cup \hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B})]\\ &\quad = \hat{A} \times \hat{B} - (\hat{\mathfrak{a}}_{\sigma+1} \times \hat{\mathfrak{b}}_{\nu+1} \cup \hat{\mathfrak{a}}_\sigma \times \hat{B})\end{aligned}$$

qui est fermée dans $\hat{A} \times \hat{B}$ et donc dans $\hat{A} \times \hat{B} - E_{(\sigma+1,\nu)}$. Donc la propriété *c* est satisfaite.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. Dixmier, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 219-262.
(2) I. Kaplansky, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 70, 1951, p. 219-255.
(3) I. E. Segal, *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 856-865.
(4) A. Wulfsohn, *Bull. Sc. Math.*, 87, 1963, p. 13-27.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Calcul fonctionnel et sous-espaces stables pour une application linéaire continue dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, présentée par M. Gaston Julia.

T étant une application linéaire continue d'un espace de Banach complexe E, on construit un calcul fonctionnel qui généralise le calcul fonctionnel classique de Dunford et Gelfand. On en déduit l'existence de sous-espaces stables pour T qui ont des propriétés liées au spectre de T.

1. Soit E un espace de Banach sur le corps des complexes C, T une application linéaire continue de E dans E, N l'ensemble des entiers positifs. Nous désignerons par co(T) le plus grand sous-espace vectoriel de E tel que $T(co(T)) = co(T)$. Les propriétés de co(T) sont indiquées dans (1) et (2). Pour tout couple (n, p) d'éléments de N rappelons [*voir* (2)] que $S_1(n, p; T)$ est l'ensemble des z de C tels que :

1° $\dim \ker(T - z) = n$;

2° $\operatorname{codim}(T - z)(E) = p$;

3° $\ker(T - z) \subset co(T - z)$.

On sait que $S_1(n, p; T)$ est ouvert.

Dans toute la suite, D sera une composante connexe de $S_1(n, p; T)$. Nous désignerons par Σ_1 (resp. Σ_2) l'ensemble des sous-espaces vectoriels de E qui sont pour un z de D supplémentaires topologiques de $\ker(T - z)$ [resp. $\operatorname{Im}(T - z)$].

Munissant $\mathcal{L}(E)$ de la topologie de la norme nous avons pu obtenir le résultat suivant :

Théorème 1. — *Soient* $H_1 \in \Sigma_1$, $H_2 \in \Sigma_2$. *Alors il existe une partie discrète de* D, δ, *et une application holomorphe unique* R, *de* $D - \delta$ *dans* $\mathcal{L}(E)$, *possédant les propriétés suivantes :*

1° *Pour tout* z *de* $D - \delta$,

$$(T - z) R(z) (T - z) = T - z \qquad \text{et} \qquad R(z) (T - z) R(z) = R(z).$$

2° *Pour tout couple* (z, z') *de* $D - \delta$,

$$R(z) - R(z') = (z - z') R(z) R(z').$$

3° *Pour tout* z *de* $D - \delta$,

$$\operatorname{Im} R(z) = H_1 \qquad \text{et} \qquad \ker R(z) = H_2.$$

De plus, l'application $z \to R(z)$ admet $D - \delta$ pour domaine d'holomorphie. Concernant l'ensemble discret δ, nous avons pu obtenir le résultat suivant :

Proposition 1. — *Pour tout compact* $K \subset D$, *il existe* $H_1 \in \Sigma_1$, $H_2 \in \Sigma_2$ *tel que l'ensemble* δ *associé soit contenu dans* $D - K$.

La question : existe-t-il un couple (H_1, H_2) tel que l'ensemble δ associé soit vide ? est ouverte. Nous conjecturons que la réponse à cette question est positive (¹).

2. Un calcul fonctionnel. — Soient $H_1 \in \Sigma_1$, $H_2 \in \Sigma_2$, R la fonction qu'on peut leur associer d'après le théorème 1. Désignons par $\mathcal{C}$ le complémentaire dans C de $D - \delta$ et par σ_0 une partie ouverte et compacte de $\mathcal{C}$. γ sera un cycle contenu dans $D - \delta$ tel que tout point de σ_0 soit d'indice $+1$ par rapport à γ et tout point de $\mathcal{C} - \sigma_0$ d'indice o par rapport à γ. Soient Δ un voisinage ouvert de σ_0, $H(\Delta)$ l'algèbre des fonctions holomorphes dans Δ, à valeurs complexes, munie de la topologie de la convergence compacte, Γ l'ensemble des cycles γ contenus dans Δ.

Pour $f \in H(\Delta)$, on a le résultat suivant :

Théorème 2. — *L'application*

$$f \to L_\Delta(f) = -\frac{1}{2\pi i}\int_\gamma f(t)\,R(t)\,dt$$

est une représentation continue de l'algèbre $H(\Delta)$ *dans l'algèbre* $\mathcal{L}(E)$ *qui ne dépend pas du choix de* γ *dans* Γ.

Notons 1 la fonction : $z \to 1$ et posons $P_{\sigma_0} = L_\Delta(1)$. Alors P_{σ_0} est un projecteur. On peut montrer que $P_{\sigma_0} = o$ si et seulement si $\sigma_0 = \Phi$ et que $P_{\sigma_0} = I_E$ si et seulement si σ_0 contient le spectre de T(D est alors la composante connexe du domaine résolvant de T qui contient le point à l'infini).

3. Cas ou $n = o$. — On suppose dans cette partie que $n = o$. D est alors formée d'éléments z pour lesquels $T - z$ est inversible à gauche et $\operatorname{codim}(T - z)(E) = p$. Ici Σ_1 est réduit à un élément, E. A tout élément H de Σ_2 on associe la fonction R du théorème 1. On a alors le :

Théorème 3. — *Le sous-espace* $\ker P_{\sigma_0}$ *est stable par* T. $D \cup \sigma_0$ *est contenu dans* $S_1(o, p; T|\ker P_{\sigma_0})$.

Il est à remarquer qu'en général P_{σ_0} et T ne commutent pas.

Désignons par M (H) le plus petit sous-espace vectoriel fermé de E contenant H et stable par T. On a alors la :

Proposition 2. — *Le sous-espace* M(H) *est contenu dans* $\ker P_{\sigma_0}$. *Tout point de* D *appartient à* $S_1(o, p; T|M(H))$. *De plus, la composante connexe de* $S_1(o, p; T|M(H))$ *qui contient* D *est simplement connexe.*

4. Cas ou $p = o$. — On suppose dans cette partie que $p = o$. D est alors formée d'éléments z pour lesquels $T - z$ est inversible à droite et $\dim \ker(T - z) = n$. Ici Σ_2 est réduit à (o). A tout H de Σ_1 on associe la fonction R du théorème 1.

THÉORÈME 4. — *Le sous-espace* $\operatorname{Im} P_{\sigma_0}$ *est stable par* T. *Le spectre de la restriction de* T *à* $\operatorname{Im} P_{\sigma_0}$ *est contenu dans* σ_0.

PROPOSITION 3. — *L'application* $z \to \operatorname{co} R(z)$ *est constante dans* $D - \delta$. *La valeur de cette constante sera notée* $c(H)$.

PROPOSITION 4. — *Le sous-espace* $c(H)$ *est stable par* T. *L'ensemble* $D - \delta$ *est contenu dans le domaine résolvant de* $T \mid c(H)$. *L'ensemble* δ *est une partie du spectre de* $T \mid c(H)$. *Pour* $z_0 \in \delta$, $\ker(T - z_0) \mid c(H) = \ker(T - z_0) \cap H \neq (0)$. *Pour tout* $z \in D - \delta$, $c(H)$ *est le plus grand sous-espace invariant par* $T - z$ *et contenu dans* H. *Enfin,* $\operatorname{Im} P_{\sigma_0}$ *est contenu dans* $c(H)$.

A partir de la proposition 4, on peut retrouver des résultats de Moeller (3) sur le spectre de la restriction de l'adjoint du « shift operator » à chacun de ses sous-espaces stables.

5. ÉTUDE DE L'ÉQUATION $(T - z)x = y$ POUR z APPARTENANT A UNE COMPOSANTE CONNEXE DE $S_1(n, p, T)$. — Soient (n, p) un couple d'éléments de N et D une composante connexe de $S_1(n, p, T)$. Étant donnés un élément $y \in E$ et un point z de D, on se propose d'étudier l'équation $(T - z)x = y$. On a les résultats suivants :

PROPOSITION 5. — *Il existe un sous-espace vectoriel fermé* M *de* E *tel que :*

— *si* $y \notin M$, *l'équation n'a de solution que pour des* z *isolés de* D;

— *si* $y \in M$, *l'équation a une solution pour tout* z *de* D. *De plus, il existe une application holomorphe* f *de* D *dans* E, *telle que* $(T - z)f(z) = y$.

Si $y = 0$, *il existe une famille de fonctions* $(f_1, f_2, \ldots, f_n)$ *définies dans* D *à valeurs dans* E, *holomorphes, telles que pour tout* z *de* D *la famille* $(f_1(z), \ldots, f_n(z))$ *soit libre et que pour tout* i, $(T - z) f_i(z) = 0$. M *est la valeur, constante d'après* (4), *de* $\operatorname{co}(T - z)$ *dans* D.

Cette proposition s'applique notamment à une équation intégrale étudiée par Krein (2).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Notre Note (*Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3107) indiquait que la réponse est positive si $p = 0$. Nous ne savons pas démontrer ce résultat.

(2) M. G. KREIN, *Uspehi Mat. Nauk* (nouv. série), 13, n° 5, 1958, p. 103-120 (en russe; traduction américaine : *Amer. Math. Soc. Trans.*, sér. 2, 22, 1962).

(3) J. W. MOELLER, *J. Math. Anal. Applic.*, 4, n° 2, 1962, p. 276-296.

(4) P. SAPHAR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3946.

(5) P. SAPHAR, *Bull. Soc. Mat. France* (à paraître).

(*Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Continuité des processus Gaussiens.* Note (*) de M. **Xavier Fernique**, transmise par M. Jean Leray.

Les notations utilisées sont celles de [1] et [2].

Après avoir précisé la notion de continuité presque sûre, on donne une condition suffisante de continuité presque sûre pour les processus Gaussiens et une propriété des processus correspondants. On construit des processus Gaussiens, à covariance continue, presque sûrement non continus.

1. Continuité presque sûre. — Pour éviter l'emploi de la notion de séparabilité des processus, on utilise la notion de processus généralisé [2] : un processus est défini comme application mesurable, $\omega \to X(\omega)$, d'un espace probabilisé $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ dans $(\mathcal{D}', \mathcal{B})$.

Théorème 1. — *La partie de* $\mathcal{D}'$, *notée* $C(0, 1)$, *formée des fonctions continues sur* $[0, 1]$ *est un élément de* $\mathcal{B}$; $\mathcal{B}$ *induit sur* $C(0, 1)$ *la tribu borélienne usuelle.*

Définition 1. — Un processus, $\omega \to X(\omega)$, sera dit presque sûrement continu sur $[0, 1]$ si :

$$P\{\omega \mid X(\omega) \in C(0,1)\} = 1.$$

2. Continuité presque sûre de certains processus Gaussiens.

Définition 2. — Soit X un processus Gaussien centré de covariance continue sur $[0, 1] \times [0, 1]$. Soit φ une fonction positive croissante d'une variable positive. On dira que φ est un module faible de X si :

$$\forall (t, s) \in [0,1] \times [0,1], \qquad E\{[X(t) - X(s)]^2\} \leq \varphi^2(|t - s|).$$

Proposition 1. — *Soit* X *un processus Gaussien centré presque sûrement continu sur* $[0, 1]$ *de covariance* Γ; *pour tout module faible* φ *de* X, *tout entier n positif et tout nombre x supérieur ou égal à* $\sqrt{1 + 4\log n}$, *on a*

$$P\left\{\omega \mid \|X(\omega)\|_\infty \geq x\left[\sqrt{\|\Gamma\|_\infty} + 4\int_1^{\infty} \varphi(n^{-u^2})\, du\right]\right\} \leq 4n^2 \int_x^\infty e^{-\frac{u^2}{2}}\, du.$$

Cette proposition se démontre en calculant :

$$\|X(\omega)\|_\infty = \lim_{n \to \infty} \sup_{1 \leq k \leq 2^{2^n}} \left| X\left(\omega, \frac{k}{2^{2^n}}\right)\right|$$

et en utilisant la formule de Boole.

On en déduit le théorème :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'un processus Gaussien centré* X *de covariance* Γ *soit presque sûrement continu sur* [0, 1], *il suffit qu'il possède un module faible* φ *tel que :*

$$\int^{\infty} \varphi(e^{-x^2})\, dx < \infty \quad [cf\,(^3)].$$

On a alors, pour tout α *strictement inférieur à* $1/(2\|\Gamma\|_{\infty})$:

$$E\{e^{\alpha\|X\|_{\infty}^2}\} < \infty.$$

Remarques. — *a.* Le théorème 2 s'applique aux processus Gaussiens centrés possédant des modules faibles du genre :

$$\frac{1}{\sqrt{\log\frac{1}{u}\left[\prod_{j=2}^{n-1}\left(\log_j\frac{1}{u}\right)\right]\left(\log_n\frac{1}{u}\right)^{1+\varepsilon}}}, \qquad \text{avec } \varepsilon > 0.$$

Le symbole ($\log_j$) désigne le $j^{\text{ième}}$ itéré du logarithme.

b. Le même genre de calcul donne des résultats voisins pour les processus Gaussiens à plusieurs variables.

c. On peut calculer des modules de continuité presque sûre pour les processus relevant du théorème 2.

3. PROCESSUS GAUSSIENS PRESQUE SÛREMENT NON CONTINUS. — Le théorème de Szidon (4) sur les séries trigonométriques lacunaires permet de construire des processus Gaussiens (stationnaires), à covariance continue, presque sûrement non bornés :

PROPOSITION 2. — *Soit* $(a_k)_{k\in N}$, *une suite de nombres positifs telle que :*

$$\sum_k a_k = \infty, \qquad \sum_k (a_k)^2 < \infty\,;$$

alors, le processus Gaussien centré de covariance continue :

$$\Gamma(x, y) = \sum_k (a_k)^2 \cos[e^k(x-y)]$$

est presque sûrement non borné, inférieurement et supérieurement, sur tout intervalle.

On en déduit :

THÉORÈME 3. — *Soit* φ *une fonction positive d'une variable positive, telle que :*

1° $\int^{\infty} \varphi(e^{-x^2})\, dx = \infty$;

2° *Il existe* α *strictement positif tel que, pour* x *assez petit,* $\varphi(x)(\log 1/x)^{\alpha}$ *soit fonction croissante de* x;

3° *Pour x assez petit,* $\left[x\sqrt{\log 1/x}\right]/\varphi(x)$ *est fonction croissante de x.*

Il existe alors des processus Gaussiens centrés (stationnaires), ayant φ pour module faible, et presque sûrement non bornés sur tout intervalle.

Remarque. — Le théorème 3 s'applique aux fonctions φ du genre

$$\frac{1}{\sqrt{\log\frac{1}{u}\prod_{j=2}^{n}\left(\log_j\frac{1}{u}\right)}}.$$

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) L. Schwartz, *Théorie des distributions.*

([2]) X. Fernique, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5274.

([3]) J. Delporte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3816.

([4]) S. Szidon, *Math. Ann.*, 97, 1927, p. 675-676.

(*Institut de Mathématiques, Palais de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence de la condensation sur le mouvement ascensionnel des bulles de vapeur.* Note (*) de M. **Frank Jansen**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude photographique de la trajectoire des bulles de vapeur injectées dans de l'eau sous-saturée au repos a permis d'observer l'accélération considérable des bulles due à leur diminution de volume. On explique cette accélération, pouvant facilement dépasser la valeur de 20 g, par l'action des forces d'inertie du liquide déplacé par la bulle.

L'étude de l'ébullition sur une paroi chauffante plongée dans un liquide dont la température moyenne est inférieure à la température d'ébullition (liquide sous-saturé) montre que la condensation des bulles modifie les mécanismes observés à la saturation [1].

Pour simplifier l'analyse des phénomènes on injecte des bulles de vapeur à travers une paroi horizontale non chauffante dans le liquide de température uniforme connue.

1. *Mesures expérimentales.* — On a utilisé un récipient calorifugé rempli d'eau désionisée et équipé de deux hublots qui permettaient d'illuminer les bulles et de les cinématographier.

Les bulles de vapeur étaient injectées par un orifice de 1/10 mm de diamètre à travers une plaque horizontale métallique.

L'équipement photographique se composait d'une caméra rapide (Fastax) et, pour l'éclairage, d'un stroboscope synchronisé (Edgerton). Le dépouillement des films enregistrés à la cadence de 3 000 images par seconde permet le tracé des trajectoires des bulles pour diverses valeurs $\Delta\theta$ de la sous-saturation ($\Delta\theta$ = température d'ébullition — température du liquide) à la pression atmosphérique (*fig.* 1 et 2).

La diminution du diamètre moyen des bulles en fonction du temps est donnée en figure 3; les bulles sont de forme légèrement ellipsoïdale et soumises à des oscillations. On tuilise dans les calculs des lois $D = f(t)$ de forme $A.t^n$.

2. *Trajectoires théoriques.* — Les forces agissant sur une bulle sphérique en mouvement non permanent et dont le volume varie sont celles de pesanteur, d'inertie du liquide et de traînée. En considérant les forces d'inertie en fluide réel comme identiques à celles en fluide parfait on obtient par un calcul classique l'égalité

$$\rho \frac{\pi}{6} D^3 g = \frac{1}{2} \rho \frac{\pi}{6} D^3 \left(\frac{dU}{dt} + 3 \frac{U}{D} \frac{dD}{dt} \right) + C_W \frac{\rho}{2} U^2 \frac{\pi}{4} D^2,$$

avec

$$\rho \frac{\pi}{6} D^3 = M = 2M',$$

cette relation peut s'écrire

$$Mg = M' \frac{dU}{dt} + U \frac{dM'}{dt} + C_W \frac{\rho}{2} U^2 \frac{\pi}{4} D^2,$$

où U est la vitesse du centre de gravité de la bulle, D son diamètre, M la masse de liquide correspondant au volume de la bulle et M′ la masse entraînée. On néglige la masse spécifique ρ' de la vapeur devant celle du liquide ρ.

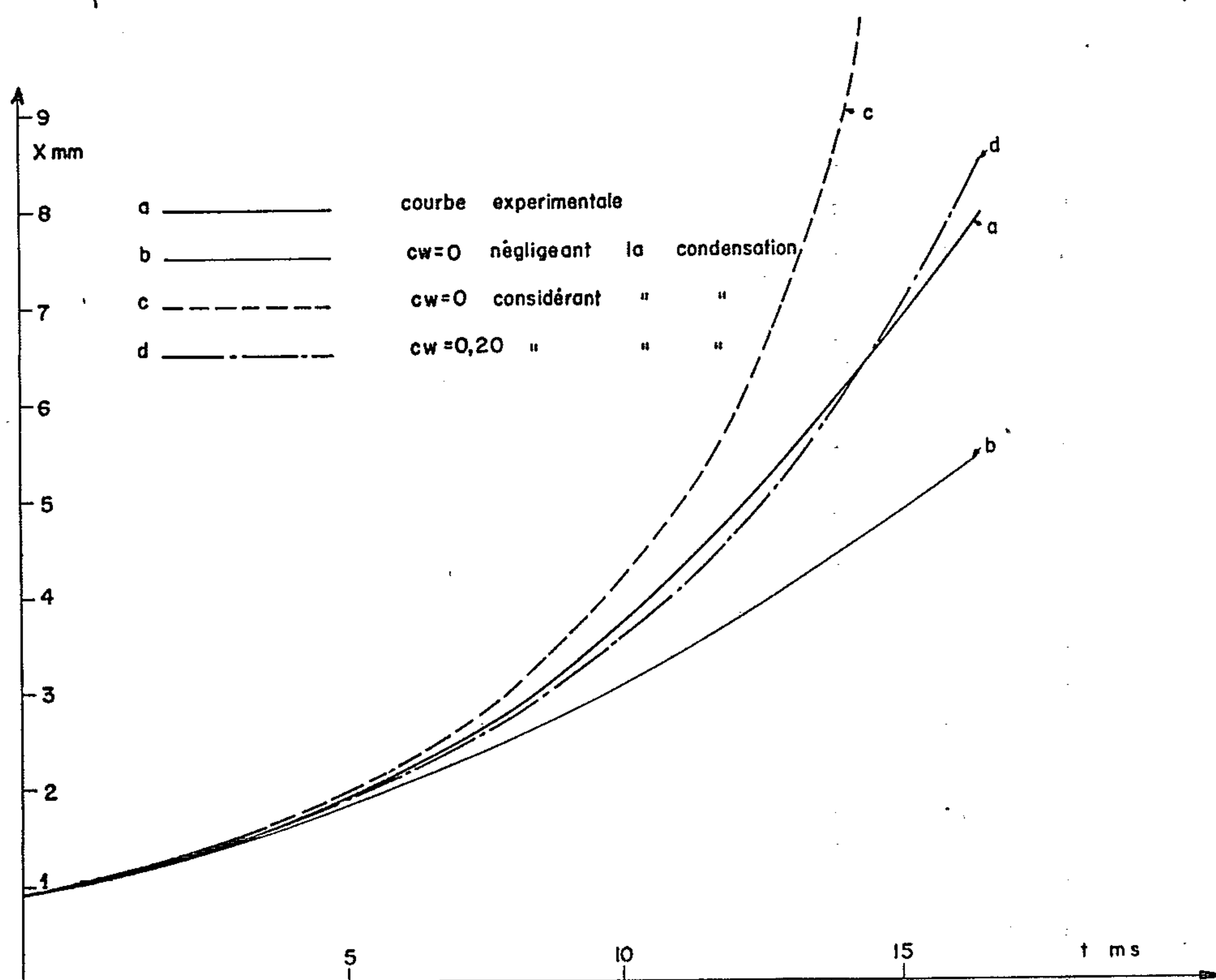


Fig. 1. — Bulle A. $\Delta\theta = 1{,}5^\circ C$.

La force $M' 3(U/D)(dD/dt) = U(dM'/dt)$ peut être interprétée comme une force de Coriolis en considérant l'ensemble des particules de liquide, qui constituent la masse entraînée M′ et qui effectuent, d'une part un mouvement de rotation pendant le passage de la bulle et, d'autre part, un déplacement radial dû à la contraction de celle-ci. Dans le cas du cylindre en fluide parfait incompressible, nous avons vérifié le bien-fondé de cette interprétation en intégrant l'effet de l'accélération de Coriolis s'exerçant sur chaque particule fluide élémentaire.

On obtient pour résultat l'expression

$$U \frac{dM'}{dt} = M' 2 \frac{U}{D} \frac{dD}{dt}.$$

Le calcul des trajectoires théoriques des bulles a été effectué en intégrant numériquement l'équation du mouvement de la bulle (*fig.* 1, 2, courbes paramétrées en C_W).

Les fonctions du diamètre $D = f(t)$ introduites sont celles représentées sur la figure 3. On obtient une bonne concordance entre expérience et théorie en choisissant un coefficient de traînée C_W égal à 0,20, valeur qui se situe entre le coefficient C_W de la sphère solide de même nombre de

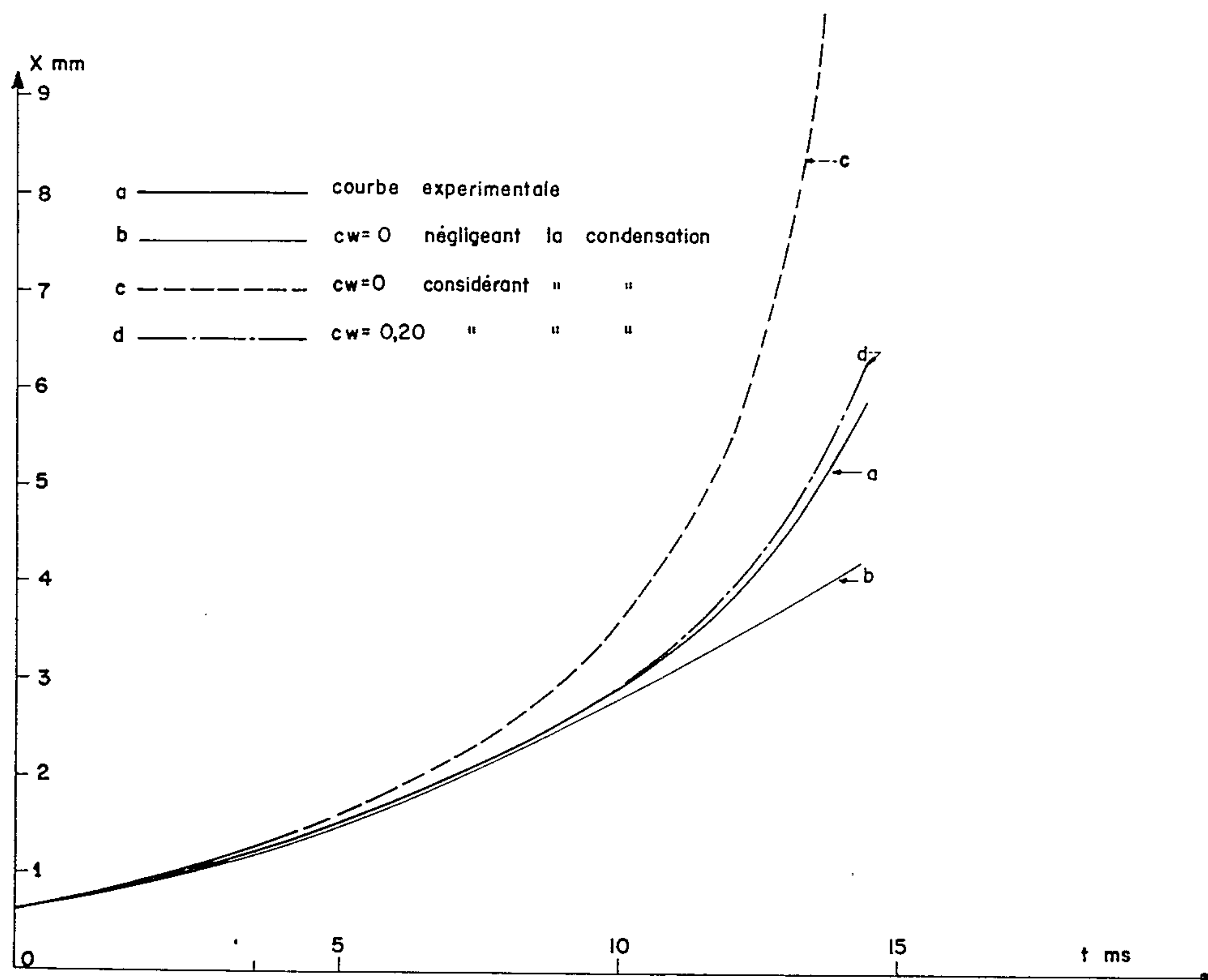


Fig. 2. — Bulle B. $\Delta\theta = 2{,}2^{\circ}C$.

Reynolds que les bulles A et B ($C_W = 0{,}40$) et celui obtenu à partir d'une relation expérimentale de Peebles et Garber ([2]).

$$C_W = \frac{18{,}7}{Re^{\frac{2}{3}}} \quad \text{soit ici } 0{,}15.$$

Cette relation a été établie pour des bulles de gaz de volume constant et en mouvement permanent. Les oscillations de forme et le mouvement non permanent des bulles dans nos essais rendent son application incertaine. En effet, les accélérations observées sont *supérieures à* 20 g, alors que l'accélération maximale sous l'action unique de la pesanteur ne serait que de 2 g.

Dans nos expériences, les bulles quittent la paroi avec une vitesse initiale d'environ 0,12 m/s. Cela est probablement dû au fait que les bulles sortent de l'orifice à une cadence rapide et qu'il y a interaction entre les bulles successives au voisinage de l'aiguille.

La paroi horizontale modifie la masse virtuelle de la bulle lorsqu'elle s'en détache. Cependant, la poussée supplémentaire qui en résulte, décroît avec la troisième puissance de l'éloignement X de la paroi et devient négligeable avant même que la vitesse de condensation intervienne.

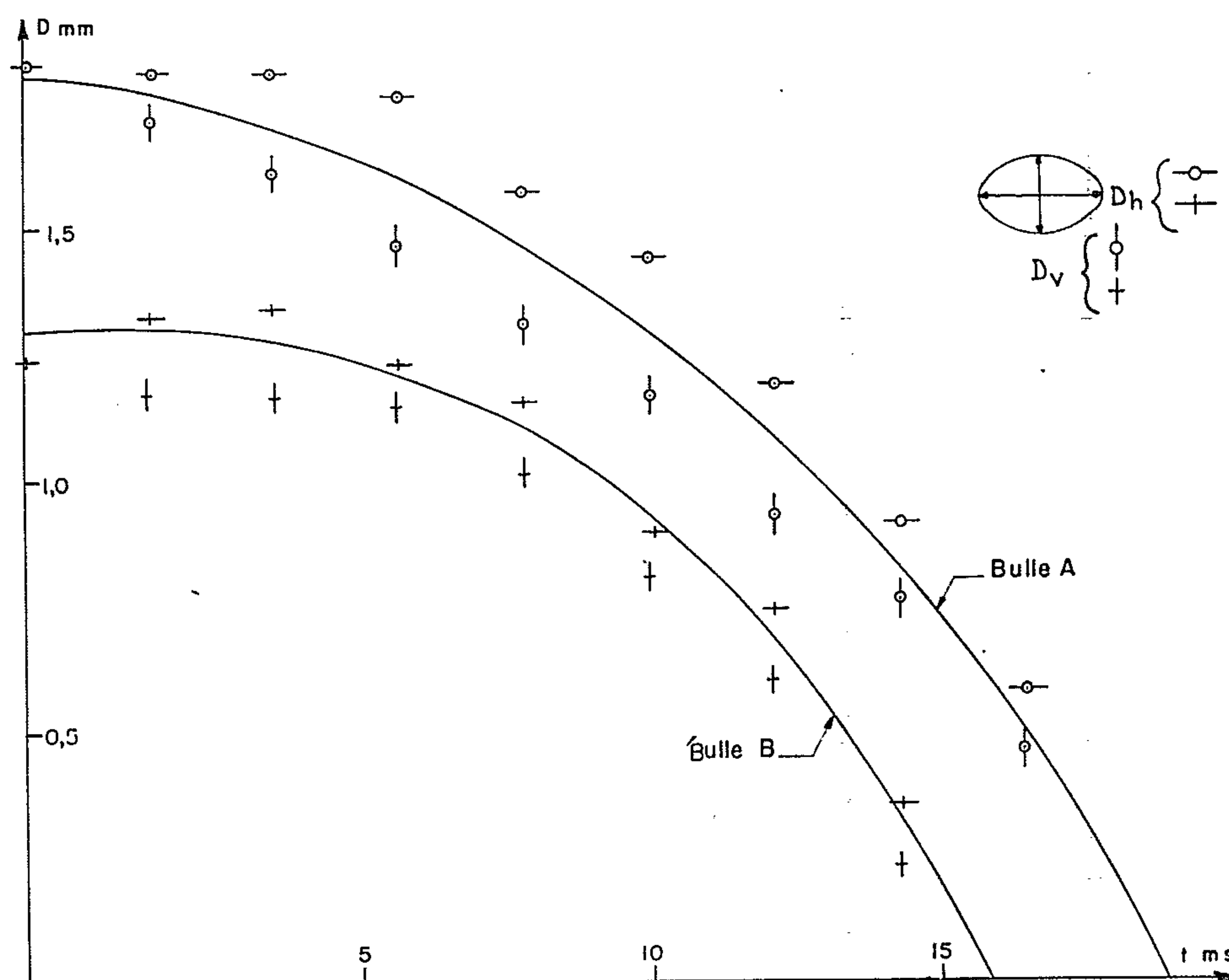


Fig. 3.

Conclusion. — Les résultats expérimentaux obtenus soulignent l'importance de la force d'accélération U (*dM'/dt*) par rapport à la force d'Archimède, bien que la traînée et les conditions initiales de départ nécessaires pour le calcul de la trajectoire de la bulle soient mal connues.

Les fortes accélérations observées pour des sous-saturations relativement faibles montrent que, dans l'étude de la dynamique de la bulle de vapeur, on ne peut toujours négliger les forces d'inertie du liquide liées à la croissance et à la condensation des bulles.

(*) Séance du 8 juin 1964.

[1] M. Behar et R. Semeria, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2801.
[2] F. N. Peebles et H. J. Garder, *Chem. Eng. Progr.*, 49, 1953, p. 88-97.

(*Service des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ONDES DE CHOC. — *Ondes de choc cylindriques produites par l'explosion d'un fin canal de gaz ionisé.* Note (*) de MM. **Maurice Skowronek** et **François Cabannes**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs observent « l'explosion » d'un fin canal de gaz ionisé. Ils ont visualisé l'onde de choc cylindrique qui précède le front d'expansion du plasma. Ils ont mis en évidence des ondes de choc secondaires issues de l'axe qui transfèrent une partie de l'énergie de la décharge au plasma en expansion et à l'onde de choc principale. Enfin, ils ont observé la réflexion sur un obstacle d'un « signal précurseur » qui paraît être une onde de choc conduite par la pression électronique.

1. *Introduction.* — Nous savons produire un fin canal ionisé de façon permanente en utilisant l'effet couronne entre deux pointes de tungstène, le rayon de courbure de l'anode étant de l'ordre de 0,5 μ [(1), (2)] puis, à l'aide d'un éclateur synchronisé avec un miroir tournant, nous déchargeons dans ce canal une batterie de condensateurs, chargés sous 90 kV, dont la capacité est 4,4 μF. L'intensité maximale du courant est $2,2.10^5$ A au bout de 2,5 μs; à l'instant initial $(di/dt) = 1,4.10^{11}$ A/s; la période de la décharge oscillante est 10 μs. Nous avons observé que la décharge passe par le canal initial (Ø $\simeq$ 10 μ) et provoque son expansion d'une manière cylindrique (3). Nous décrivons dans cette Note les phénomènes observés dans une section droite normale à la décharge, située à mi-distance des électrodes.

L'image de la décharge est projetée sur une fente perpendiculaire à l'axe et l'image de cette fente est reformée par le miroir (vitesse maximale de rotation : 500 t/s) sur le plan film qu'elle balaye à la vitesse linéaire de 0,5 cm/μs; la résolution dans le temps est meilleure que 0,1 μs; la vitesse de rotation du miroir est contrôlée au moment de l'observation.

Nous avons visualisé les ondes de choc par la méthode des ombres; un miroir est situé derrière la décharge, sur l'axe optique du système d'enregistrement, à une distance telle que le faisceau réfléchi soit pratiquement parallèle. Nous observons ainsi les ombres des ondes de choc, la décharge servant elle-même de source de lumière. Les phénomènes décrits se déroulent à l'air libre. La figure 1 reproduit un miroirgramme de la décharge et la figure 2, fournit un schéma mettant en évidence les phénomènes observés sur la photographie originale. Nous avons placé un obstacle en nylon (dont la trace est MM) à 2,5 cm environ de l'axe de la décharge pour étudier les réflexions des ondes de choc cylindriques.

2. *Expansion du plasma précédée de l'onde de choc principale.* — L'onde de choc principale (OB, OB') démarre au temps zéro; sa vitesse initiale est $4,1.10^3$ m/s, soit Mach 12, dans l'air atmosphérique. Cette onde de choc est suivie du front d'expansion (OP, PO') du plasma de décharge. Le front du plasma aussi bien que l'onde de choc principale subissent des accélérations qui ont pour effet de maintenir leur vitesse presque

constante, pendant le premier quart de période, malgré l'éloignement de l'axe. Nous expliquons au paragraphe suivant ce résultat déjà signalé ([4]). Après le premier quart de période, l'expansion se ralentit beaucoup et l'onde de choc se détache; sa vitesse varie alors avec le temps suivant une loi parabolique. Nous observons que l'onde de choc principale se réfléchit sur l'obstacle (suivant FG) et repousse le plasma de décharge qui n'atteint pas l'obstacle ([5]).

A la seconde demi-période on observe l'expansion d'une nouvelle couche de plasma (QV, QV′).

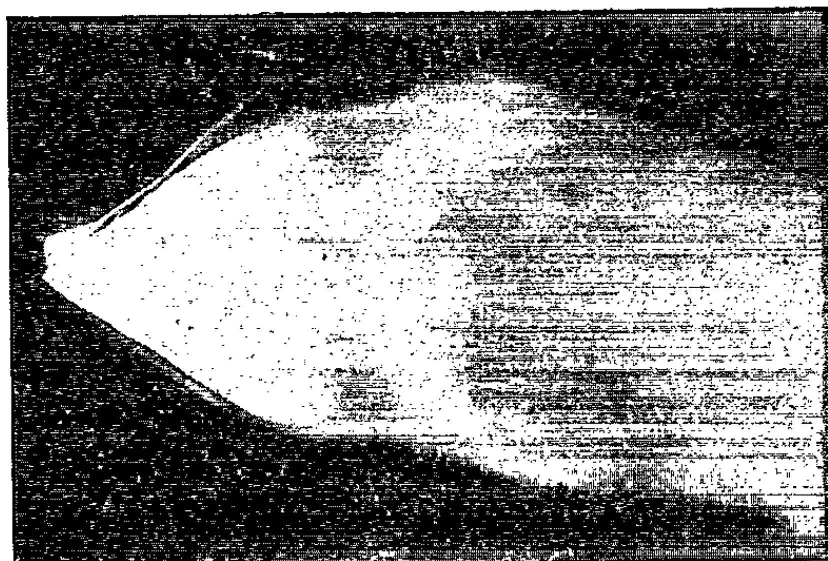


Fig. 1.

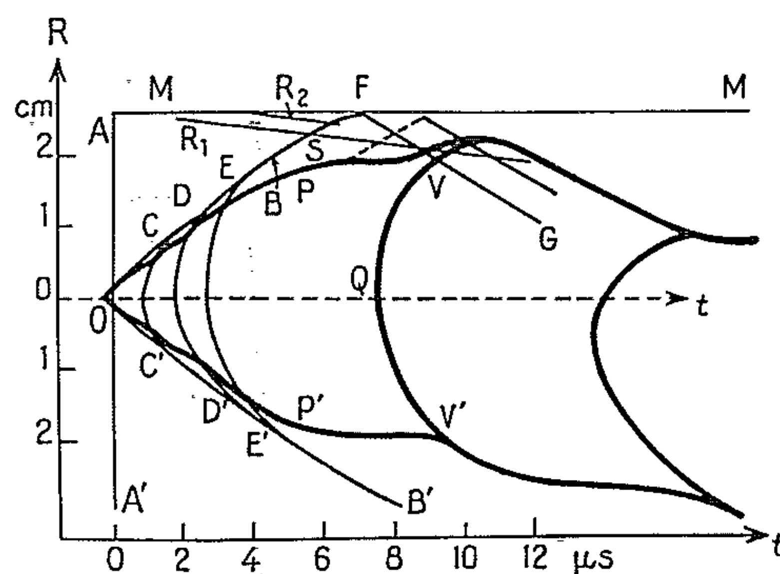


Fig. 2.

3. *Ondes de choc secondaires.* — Après l'onde de choc principale, nous observons des ondes de choc secondaires qui prennent naissance sur l'axe de la décharge à des intervalles de temps de l'ordre de 1 à 2 μs (temps inférieur au quart de la période). Ces ondes de choc (CC, DD′, EE′) sont peu visibles à l'intérieur du plasma, ce dernier étant presque opaque ([2]); par contre, nous les observons très facilement entre le front du plasma et l'onde de choc principale.

Leur vitesse initiale est de l'ordre de 1,2 à 1,6 10^4 m/s; elles se ralentissent en sortant de la zone de plasma chaud (PP′) où leur vitesse est de l'ordre de 6.10^3 m/s. La température de l'air derrière l'onde de choc principale (BB′) est au plus de 8 500°K, tandis que la température du plasma est de l'ordre de 10^4 à 2.10^4 °K ([2]).

La constance de la vitesse d'expansion du plasma, au début de la décharge, s'observe également dans les étincelles très brèves où d'autres auteurs ([6]) l'expliquent par un apport constant d'énergie dans tout le volume du plasma en expansion pendant le premier quart de période. Nos observations conduisent à une conclusion différente : l'énergie électrique est dissipée sur l'axe même de la décharge où prennent naissance les ondes de choc secondaires. Lorsqu'elles atteignent le front (PP′) du plasma, celui-ci reçoit une accélération, et lorsqu'elles rattrapent l'onde de choc principale, elles l'accélèrent aussi ([7]). Nous pouvons dire qu'une

partie de l'énergie dépensée dans la décharge est transmise par ces ondes de choc secondaires au plasma en expansion et à l'onde de choc principale qui le précède.

Ces ondes de choc secondaires se forment sur l'axe et cela confirme que la décharge passe dans le canal très fin initialement ionisé. Elles peuvent être dues à des pincements du canal central. La régularité des phénomènes observés dans de nombreuses décharges semble indiquer une stabilité étonnante de la colonne centrale de plasma [8] où se trouve vraisemblablement concentrée toute l'intensité de la décharge.

4. *Le signal précurseur et sa réflexion sur un obstacle.* — Un signal lumineux (AA′) précède l'onde de choc principale, nous l'avons déjà mentionné. Il démarre de l'axe, environ 0,2 μs après le début de la décharge. Sa vitesse est de l'ordre de 2.10^4 m/s et nous avons observé sa propagation à plus de 10 cm de l'axe [2]. Le signal précurseur ne se manifeste que par la luminosité du gaz ionisé derrière l'onde. L'onde elle-même n'est pas visible, sans doute parce que l'intensité lumineuse de la décharge est encore insuffisante au début du phénomène.

Le signal précurseur se réfléchit en A sur l'obstacle et l'on observe une onde de choc réfléchie AR_1, qui est peu visible également au début de la réflexion.

La vitesse de l'onde réfléchie est de l'ordre de 850 à 1000 m/s. Nous distinguons plusieurs ondes successives telles que AR_2 mais d'intensité plus faible : ces ondes rattrapent la première onde réfléchie AR_1.

Sur de nombreux documents nous observons deux signaux tels que AR qui se propagent à des vitesses différentes (AR_1 et AR_2).

Il existe donc plusieurs « signaux précurseurs » dans la première microseconde.

De tels signaux précurseurs sont souvent observés et on leur a attribué diverses origines :

a. diffusion d'électrons en avant de l'onde de choc [9] : elle est due au fort gradient de densité électronique existant au voisinage de l'onde;

b. photoionisation par un rayonnement ultraviolet émis par l'onde de choc ou par le plasma de décharge [10];

c. onde de choc électronique très intense [11];

d. onde de choc conduite par une onde électronique [12].

Les deux premières hypothèses *a* et *b* ne permettent pas d'expliquer la réflexion que nous observons sur l'obstacle. La vitesse du signal précurseur que nous observons est trop faible pour l'attribuer à une onde de choc électronique.

Nous pensons donc que le signal observé est une onde de choc conduite par une onde électronique. La pression électronique agit par l'intermédiaire de la force de Coulomb sur une couche de Debye mobile [[12], [13]] qui accélère les ions positifs.

Le formalisme utilisé pour traiter ces ondes [([12]), ([13])] se ramène au groupe des équations d'un choc ordinaire dont l'intensité p_2/p_1 est infinie, les pressions intervenant dans les équations sont les pressions électroniques (devant le signal précurseur, le gaz n'est pas ionisé, $p_1 = 0$).

Nous observons avec Fowler ([13]) que l'onde réfléchie AR éteint la luminosité créée par le signal précurseur; et l'on voit (en S, *fig.* 2) l'interaction entre l'onde réfléchie AR_1 et l'onde de choc principale OB.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) M. Skowronek, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1808.

(2) M. Skowronek, *Thèse*, Paris, juin 1963, à paraître dans les *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, 1964.

(3) M. Skowronek, *VIe Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, II, 1963, p. 261.

(4) M. Skowronek et F. Cabannes, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1589.

(5) M. Cloupeau, *Phys. Fluids*, 6, 1963, p. 679.

(6) S. I. Andreev, M. P. Vanykov et A. B. Kotolov, *Sov. Phys.* (*Techn. Phys.*), 7, 1962, p. 37.

(7) V. S. Komel'kov, Yu V. Skvortsov et V. N. Tereshchenko, *Sov. Phys.* (*Techn. Phys.*), 8, n° 6, 1963, p. 537.

(8) H. Alfven, C. G. Fälthammar, R. B. Johansson, E. A. Smars, B. Wilner et E. Witalis, *Nuclear Fusion*, Supplément. part 1, 1962, p. 33.

(9) H. D. Weymann, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 545.

(10) E. A. Mc Lean, A. C. Kolb et H. R. Griem, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 1055.

(11) G. W. Paxton et R. G. Fowler, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 993.

(12) R. G. Fowler et B. D. Fried, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 767.

(13) R. G. Fowler, G. W. Paxton et H. G. Hugues, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 234.

(*Laboratoire des Echanges Thermiques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

AUTOMATIQUE. — *Étude du comportement d'un système à retour non linéaire au voisinage d'un cas critique de Lyapunov.* Note (*) de MM. **Georges Grateloup** et **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre qu'un système analogique, réalisant un opérateur non linéaire, défini implicitement par un polynome de degré n, peut être décrit par une équation différentielle ordinaire d'ordre 3.

Poursuivant l'étude de la stabilité d'un extracteur de racine carrée, initialement entreprise par Burt et Gumowski ([1]), nous avons été amenés à considérer l'équation différentielle

$$y''' + by'' + cy' + dy \pm ey^2 = 0 \quad (^2). \tag{1}$$

La racine carrée étant définie par l'équation implicite $y^2(t) = z(t)$, les solutions de (1) décrivent l'état d'équilibre de l'extracteur de cette racine lorsque $z(t) = \text{Cte}$.

Appliquant un raisonnement semblable à l'opérateur analogique défini par l'équation implicite

$$\sum_{i=2}^{n} \alpha_i y^i(t) = z(t), \tag{2}$$

nous obtenons au lieu de (1) l'équation

$$y''' + by'' + cy' + dy + \sum_{i=2}^{n} e_i y^i = 0, \tag{3}$$

où b, c, d, sont des constantes positives et e_i des constantes réelles.

Nous avons constaté expérimentalement que plusieurs opérateurs non linéaires définis par (2) oscillent avec une faible amplitude lorsqu'on dépasse leur limite de stabilité. Montrons que ce résultat peut aussi se déduire de (3).

En effet, la théorie de la stabilité locale, selon Lyapunov, indique que la solution $y(t) \equiv 0$ est asymptotiquement stable pour $d < bc$ et instable pour $d > bc$. Lorsque $d = bc$ la stabilité de $y(t) \equiv 0$ dépend de la partie non linéaire de (2). On a alors un cas critique à deux racines imaginaires conjuguées.

Posant $\mu = d - bc$ et $\tau = \sqrt{c}\,t$, (3) devient

$$y''' + ay'' + y' + (1 + \mu)\,ay + F(y) = 0, \qquad F(y) = \sum_{i=2}^{n} \beta_i y^i, \tag{4}$$

où a et β_i sont des constantes réelles. Malkin a montré [(3), p. 132 à 148] que pour $\mu = 0$ la solution $y(t) \equiv 0$ de (4) est asymptotiquement stable

ou instable suivant que la quantité G(F), ci-dessous définie, est respectivement négative ou positive :

(5 *a*) Si $F(y) = \beta_{2j+1} y^{2j+1} + \ldots$, alors $G(F) = \beta_{2j+1} K_{2j+1}$;

(5 *b*) Si $F(y) = \beta_{2j} y^{2j} + \ldots + \beta_{2j+m} y^{2j+m} + \ldots$,

m étant le plus petit entier impair, alors

$$G(F) = \begin{cases} \beta_{2j+m} K_{2j+m} & \text{pour } m < 2j - 1, \\ \beta_{2j+m} K_{2j+m} - \beta_{2j}^2 K_{2j} & \quad \text{»} \quad m = 2j - 1, \\ -\beta_{2j}^2 K_{2j} & \quad \text{»} \quad m > 2j - 1. \end{cases}$$

Les quantités K_i sont des constantes positives, définies par certaines intégrales trigonométriques ([3]). Lorsque $\beta_i > 0$ on peut déduire de (5 *a*) et de (5 *b*) que seuls les termes de degré impair de $F(y)$ contribuent à déstabiliser la solution $y(t) \equiv 0$.

Lorsqu'un cas critique de Lyapunov est stable, on sait d'après Bautin ([4]) que la frontière du domaine de stabilité n'est pas dangereuse. On peut donc envisager pour $0 < \mu \ll 1$ l'existence d'une solution périodique ([5]) de (4) dont l'amplitude tend vers zéro avec μ.

Montrons que (4) admet effectivement une telle solution périodique. Il est commode de chercher cette solution au moyen de la méthode du petit paramètre.

Posons $y(t) = \mu^\nu x(t)$ où l'exposant constant ν dépend de $F(y)$. La valeur de ν doit être choisie différemment suivant les diverses formes de G(F). Dans le cas (5 *a*), $\nu = 1/2j$, tandis que dans le cas (5 *b*) :

$$\nu = \frac{1}{2j + m - 1} \quad \text{pour } m < 2j - 1 \qquad \text{et} \qquad \nu = \frac{1}{2(2j-1)} \quad \text{pour } m \geqq 2j - 1.$$

Considérons d'abord le cas (5 *a*) après avoir écrit

$$F(y) = b_{2j+1} y^{2j+1} \left(1 + \sum_i k_i y^i\right) \qquad (i \geqq 1).$$

Remplaçant μ^ν par ε et effectuant les substitutions successives

$$x = x_1, \qquad x' = x_2, \qquad x'' = x_3$$

et

$$x = a x_2 + x_3, \qquad y = a x_1 + x_2, \qquad z = x_1 + x_3,$$

on ramène (4) à une forme étudiée par Malkin :

$$(6) \quad \begin{cases} x' = -y + \varepsilon^{2j} f(\omega, \varepsilon), \\ y' = \quad x, \\ z' = -az + \varepsilon^{2j} f(\omega, \varepsilon), \end{cases} \qquad \begin{aligned} \omega &= h(z + ay - x), \\ f(\omega, \varepsilon) &= -\left[a\omega + b_{2j+1}\omega^{2j+1}\left(1 + \sum_i k_i \varepsilon^i \omega^i\right)\right], \\ h &= (1 + a^2)^{-1}. \end{aligned}$$

Pour $\varepsilon = 0$, (6) admet la solution périodique « génératrice »

(7) $$x_0 = M\cos t, \qquad y_0 = M\sin t, \qquad z_0 = 0, \qquad M > 0.$$

Malkin a montré [(6), p. 165 à 182] que pour toute racine simple (M, α) de

(8) $$\left\{\begin{aligned} &P(M, \alpha) = \int_0^T f(\omega, \varepsilon)\cos\tau\, d\tau = 0, \\ &Q(M, \alpha) = \int_0^T f(\omega, \varepsilon)\sin\tau\, d\tau - \alpha TM = 0, \end{aligned}\right.$$

il existe une solution périodique de (6) de période T, développable en série de Mac Laurin en ε.

Or, tenant compte de (5 a) les équations (8) peuvent s'écrire

(9) $$\left\{\begin{aligned} &ah + G(F)\,M^{2j} = 0, \\ &a(ah + G(F)\,M^{2j}) + \alpha M = 0. \end{aligned}\right.$$

Si $G(F) < 0$, (9) admet une seule racine $\alpha = 0$ et

$$M = \left(-\frac{ah}{G(F)}\right)^{\frac{1}{2j}}.$$

Donc, si le cas critique de Lyapunov est stable, (4) admet une solution périodique

(10) $$y(\tau) = \varepsilon\left[M\sqrt{h}\cos\tau + \varepsilon^{2j}X(\tau, \varepsilon)\right],$$

où X est une jonction régulière en τ et ε.

Lorsqu'on applique directement la même méthode au cas (5 b) on constate que les deux relations du type (8) sont satisfaites pour M quelconque et $\alpha = 0$. Pour lever l'indétermination écrivons (4) sous la forme

(11) $$y''' + ay'' + y' + ay + \mu^{2j-1}g(y, \mu) = 0.$$

Si l'on pose maintenant

(12) $$y(\tau) = M\cos\tau + \mu^{2j-1}Y(\tau, \mu)$$

et l'on applique de nouveau la méthode du petit paramètre, il vient

(13) $$\left\{\begin{aligned} &M^{2(2j-1)}G(F) + ah^{2j} = 0 \qquad \text{pour} \quad m \geqq 2j - 1, \\ &M^{2j+m-1}G(F) + ah^{\frac{1}{2}(2j+m+1)} = 0 \qquad \text{pour} \quad m < 2j - 1. \end{aligned}\right.$$

Comparant l'amplitude des oscillations observées avec les valeurs correspondantes tirées de (9) et (13) nous avons constaté un bon accord. L'équation (3) représente donc correctement le comportement d'un système physique qui réalise (2).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. A. Burt et I. Gumowski, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2207.

(2) G. Grateloup, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2075.

(3) I. G. Malkin, *Theorie der Stabilität einer Bewegung*, Oldenburg, 1959.

(4) N. N. Bautin, *Le comportement des systèmes dynamiques au voisinage de leur frontière de stabilité* (en russe), Goztekhizdat, 1950.

(5) L'existence d'une solution périodique n'est pas évidente *a priori*, car (4) étant d'ordre supérieur à 2, l'existence d'une solution presque périodique bornée est possible.

(6) I. G. Malkin, *Some problems in the theory of non linear oscillations* (traduit du russe), U. S. A. Atomic Energy Commission Publication.

(*Laboratoire de Génie électrique*, 2, *rue Camichel*, *Toulouse* et *Université Laval*, *Québec*, *Canada*.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Champs électronique et neutrinique singuliers.* Note (*) de Mme **Françoise Moret-Bailly**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Étude algébrique des grandeurs associées à un champ de 1-spineurs décrivant l'électron ou les neutrinos. Transformations $\mathcal{C}$, $\mathcal{T}$, $\mathcal{G}$.

1.*a.* Soit V_4 un espace-temps muni d'*une orientation* ε, et d'*une orientation temporelle* ρ; $\sigma = \varepsilon\rho$ est l'*orientation spatiale* correspondante. La variété V_4 est supposée *globalement hyperbolique* et admet une *structure* spinorielle ([1]).

b. Soit $\{\gamma_\alpha\} = \{\gamma_\alpha{}^a{}_b\}$ ([2]) un système de matrices de Dirac vérifiant

$$\gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha = -2g_{\alpha\beta}\, e.$$

Il est commode d'adopter pour les γ_α un système de *matrices réelles*. On désigne par $\mathcal{S}_x$ l'espace des 1-spineurs $\psi = (\psi^a)$ contravariants en x, par $\mathcal{S}'_x$ celui des 1-spineurs $\varphi = (\varphi_a)$ covariants. Nous notons $\mathcal{C}$ la *conjugaison de charge*, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur lui-même définie par $\psi \to \psi^c = \psi^*$ ([3]). L'adjonction de Dirac, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur $\mathcal{S}'_x$ est définie par $\psi \to \bar{\psi} = \rho\tilde{\psi}\beta$, où β est une matrice imaginaire pure de carré e, vérifiant $\beta\tilde{\gamma}_\alpha = -\gamma_\alpha\beta$. Si ψ est à valeurs opératorielles, on substitue à ψ^*, le conjugué hermitien $\psi^\ddagger$.

c. Il existe une application biunivoque des formes de V_4 sur les 1-1-spineurs. A la forme élément de volume correspond le 1-1-spineur

$$\xi = i\varepsilon\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3\ .$$

qui vérifie

$$\xi\gamma_\alpha + \gamma_\alpha\xi = 0, \qquad \xi^2 = e$$

2. A un champ de 1-spineurs correspondant à l'électron, nous associons les grandeurs suivantes : le *vecteur courant* et le *vecteur de spin* de composantes :

$$J^\alpha(\psi) = i\bar{\psi}\gamma^\alpha\psi, \qquad A^\alpha(\psi) = i\bar{\psi}\xi\gamma^\alpha\psi.$$

En outre, le tenseur antisymétrique

$$L_{\alpha\beta} = \bar{\psi}\,\frac{\gamma_\alpha\gamma_\beta - \gamma_\beta\gamma_\alpha}{2i}\,\psi$$

définit deux vecteurs d'espace : le *moment électrique* $\vec{E}$ et le *moment magnétique* $\vec{M}$ de composantes

$$E^i(\psi) = L^{0i} = -\rho\tilde{\psi}\gamma^i\psi, \qquad M^i(\psi) = L^{jk} = -i\rho\varepsilon\tilde{\psi}\xi\gamma^i\psi.$$

On vérifie que ces quatre vecteurs sont réels.

3.*a*. Le vecteur courant n'est pas du genre espace. Supposons qu'il soit isotrope. Il existe alors un repère orthonormé R : $(\vec{e}_\alpha)$ tel que

$$J^0 = J^1, \qquad J^2 = J^3 = 0.$$

La condition $J^0 = J^1$ entraîne pour le spineur ψ, auquel J est associé, $\psi^2 = \psi^4 = 0$. La condition $J^2 = J^3 = 0$ est alors automatiquement vérifiée ([4]).

Nous appellerons *champ électronique singulier en un point de* V_4 *un champ tel qu'en ce point le vecteur courant* J^α *associé soit isotrope.*

b. Propriétés du champ singulier. — Le vecteur courant J^α et le vecteur de spin A^α associés à un champ singulier sont dans le 2-plan temporel défini par $\vec{e}_0$ et $\vec{e}_1$; ces vecteurs sont *isotropes* et *non colinéaires.* Dans le 2-plan spatial engendré par $\vec{e}_2$ et $\vec{e}_3$ le vecteur moment électrique $\vec{E}$ est *orthogonal* au vecteur moment magnétique $\vec{M}$ et $|\vec{E}| = |\vec{M}|$. Par suite, J ou A forment avec $\vec{E}$ et $\vec{M}$ un trièdre trirectangle.

4.*a*. Soit $\mathcal{B}$ (resp. $\overline{\mathcal{B}}$) l'automorphisme de $\mathcal{S}_x$ (resp. $\mathcal{S}'_x$) défini par

$$\mathcal{B}: \ \psi \to \xi\psi, \qquad \overline{\mathcal{B}}: \ \varphi \to \varphi\xi.$$

$\mathcal{B}$ a pour valeurs propres ± 1 et $\mathcal{S}_x$ peut être décomposé en somme directe $\mathcal{S}_{x+} \oplus \mathcal{S}_{x-}$ de sous-espaces propres de $\mathcal{B}$ de dimension 2. Un élément de $\mathcal{S}_{x+}$ (resp. $\mathcal{S}_{x-}$) est appelé un spineur positif (resp. négatif) ([1]). Si $\psi \in \mathcal{S}_x$, on a

$$\psi = \psi_+ + \psi_-, \qquad \text{où } \psi_+ = \frac{1+\mathcal{B}}{2}\psi, \qquad \psi_- = \frac{1-\mathcal{B}}{2}\psi.$$

Nous posons

$$\omega^1 = \frac{1}{2}(\psi^1 + i\psi^3), \qquad \omega^4 = \frac{1}{2}(\psi^2 + i\psi^4),$$

$$\omega^3 = \frac{1}{2}(\psi^1 - i\psi^3) \qquad \omega^2 = \frac{1}{2}(\psi^2 - i\psi^4).$$

Exprimons ψ_+ et ψ_- avec ces notations, il vient

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} \omega^1 \\ \omega^2 \\ -i\omega^1 \\ i\omega^2 \end{pmatrix}, \qquad \psi_- = \begin{pmatrix} \omega^3 \\ \omega^4 \\ i\omega^3 \\ -i\omega^4 \end{pmatrix}.$$

Nous avons été conduite à interpréter ψ_+ et $\mathcal{C}\psi_+$ comme correspondant respectivement au neutrino électronique et à son antiparticule, $\mathcal{C}\psi_-$ et ψ_- correspondant au neutrino muonique et à son antiparticule.

Le vecteur courant J^α et le vecteur de spin A^α se décomposent également selon les types positif et négatif :

$$J^\alpha(\psi) = J^\alpha_+(\psi) + J^\alpha_-(\psi) = J^\alpha(\psi_+) + J^\alpha(\psi_-),$$
$$A^\alpha(\psi) = A^\alpha_+(\psi) + A^\alpha_-(\psi) = A^\alpha(\psi_+) + A^\alpha(\psi_-).$$

Nous avons, par exemple, pour le courant J_+^α et le spin A_+^α correspondant à ψ_+

$$J(\psi_+) = \begin{pmatrix} 2\rho(\omega^1\omega^{1*} + \omega^2\omega^{2*}) \\ 2\rho(\omega^1\omega^{1*} - \omega^2\omega^{2*}) \\ 2i\rho(\omega^2\omega^{1*} - \omega^1\omega^{2*}) \\ 2\rho(\omega^2\omega^{1*} + \omega^1\omega^{2*}) \end{pmatrix}, \qquad A(\psi_+) = \begin{pmatrix} -2\sigma(\omega^1\omega^{1*} + \omega^2\omega^{2*}) \\ 2\sigma(\omega^1\omega^{1*} - \omega^2\omega^{2*}) \\ 2i\sigma(\omega^2\omega^{1*} - \omega^1\omega^{2*}) \\ 2\sigma(\omega^2\omega^{1*} + \omega^1\omega^{2*}) \end{pmatrix};$$

J_+^α et A_+^α ne sont pas du genre espace; ils sont égaux en module. En outre, le vecteur d'espace $\vec{J}$ est égal ou opposé au vecteur d'espace $\vec{A}$ selon le signe de l'orientation totale ε. Cette dernière propriété permet de distinguer un neutrino droit et un neutrino gauche [5].

D'autre part, le moment électrique et le moment magnétique associés à ψ_+ ou ψ_- sont nuls.

Les résultats sont semblables pour les champs $\mathcal{C}\psi_+$ et $\mathcal{C}\psi_-$.

b. Si nous supposons le champ ψ singulier et si nous le décomposons en parties positive et négative, les champs ψ_+ et ψ_- obtenus sont aussi *singuliers*. Ils ont pour composantes dans le système de coordonnées R envisagé

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} \omega^1 \\ 0 \\ -i\omega^1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \psi_- = \begin{pmatrix} \omega^3 \\ 0 \\ i\omega^3 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Les vecteurs courant et de spin associés aux champs neutriniques singuliers sont *isotropes*.

5. Si ψ est à valeurs opératorielles, le vecteur courant et le vecteur de spin sont définis par

$$J^\alpha(\psi) = i(\bar{\psi}\gamma^\alpha\psi)_-, \qquad A^\alpha(\psi) = i(\bar{\psi}\xi\gamma^\alpha\psi)_-$$

le moment électrique $\vec{E}$ et le moment magnétique $\vec{M}$ par

$$E^i(\psi) = -i(\bar{\psi}\gamma^0\gamma^i\psi)_-, \qquad M^i(\psi) = -i(\bar{\psi}\gamma^j\gamma^k\psi)_-.$$

La transformation $\mathfrak{T}$ est définie par $\sigma \to -\sigma$ et par suite $\varepsilon \to -\varepsilon$. La transformation $\mathfrak{G}$ est définie par $\rho \to -\rho$ et $i \to -i$ [1]. Les vecteurs J^α, E^i, M^i sont invariants par $\mathfrak{T}$ et changés en leurs opposés par $\mathcal{C}$ et $\mathfrak{G}$. En ce qui concerne le vecteur A^α, il est invariant par $\mathcal{C}$ et changé en son opposé par $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{G}$.

Si ψ est décomposé en parties positive et négative, nous avons par exemple pour le courant J_+^α et le spin A_+^α correspondant à ψ_+

$$J_+^\alpha = i(\bar{\psi}_+\gamma^\alpha\psi_+)_- = \frac{1}{2}J^\alpha(\psi) - \frac{1}{2}A^\alpha(\psi),$$

$$A_+^\alpha = i(\bar{\psi}_+\xi\gamma^\alpha\psi_+)_- = \frac{1}{2}A^\alpha(\psi) - \frac{1}{2}J^\alpha(\psi).$$

Par $\mathcal{C}$, J^α_+ est changé en $-1/2\,(J^\alpha + A^\alpha)$ et A^α_+ en $1/2\,(A^\alpha + J^\alpha)$. Par $\mathcal{C}$, J^α_+ et A^α_+ sont changés en leurs opposés et il en est de même par $\mathcal{C}\mathcal{T}$.

L'étude précédente est purement algébrique, elle ne tient pas compte des équations de champ. Dans une prochaine publication nous nous proposons d'étudier le problème de Cauchy relatif à un champ de Dirac.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) A. LICHNEROWICZ et F. MORET-BAILLY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3542 dont nous conservons sensiblement les notations.

(2) Les indices grecs ou tensoriels prennent les valeurs 0, 1, 2, 3; les indices latins *a*, *b*, ou spinoriels les valeurs 1, 2, 3, 4.

(3) On note * la conjuguée complexe d'une matrice, ~ son adjointe.

(4) A. LICHNEROWICZ, *Cours du Collège de France*, 1963-1964.

(5) SILVAN S. SCHWEBER, *An introduction to relativistic quantum field theory*, p. 110.

(Faculté des Sciences de Dijon.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Équation de relaxation de vibration d'un gaz diatomique en tenant compte de la dissociation.* Note (*) de Mme **Magdeleine Huetz-Aubert**, MM. **Dang Ngoc Minh** et **Jacques Huetz**, transmise par M. Léopold Escande.

Lorsqu'on tient compte de la dissociation, l'équation de relaxation classique généralement utilisée comporte un second membre de trois termes. On montre ici qu'un quatrième terme s'introduit lorsqu'on reprend complètement la théorie en limitant à l le nombre des niveaux excités en vibration.

Dans trois Notes antérieures [1], nous avons montré que l'énergie instantanée de vibration E_s d'un gaz soumis à une perturbation satisfait à l'équation de relaxation suivante :

$$(1) \qquad -\frac{\partial E_s}{\partial t} = \frac{1}{\tau}[E_s - E_s(\theta)] - \frac{1}{\tau_l}\left[\left(E_s - \frac{1}{2}N h\nu\right) - \frac{n_l}{n_l^0}\left(E_s(\theta) - \frac{1}{2}N h\nu\right)\right],$$

τ représente le temps de relaxation de vibration; $E_s(\theta)$ est l'énergie de vibration du gaz qui serait en équilibre à la température de translation θ; τ_l joue le rôle d'un deuxième temps de relaxation et intervient seulement si le nombre quantique de vibration j est limité supérieurement à une valeur finie l; N, n_l et n_l^0 désignent respectivement le nombre total de molécules du gaz, le nombre réel de molécules sur le niveau l et celui qu'on obtiendrait pour le gaz en équilibre à la température θ.

Dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique de fréquence ν et pour une répartition de Maxwell Boltzmann à l'équilibre, on peut expliciter E_s, $E_s(\theta)$, τ, τ_l et n_l^0 :

$$(2a) \qquad E_s = \sum_{j=0}^{j=l} n_j\left(j + \frac{1}{2}\right)h\nu,$$

$$(2b) \qquad E_s(\theta) = \sum_{j=0}^{j=l} n_j^0\left(j + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{N h\nu \sum_{j=0}^{j=l}\left(j + \frac{1}{2}\right)K^j}{\sum_{j=0}^{j=l} K^j},$$

$$(2c) \qquad \tau = \frac{1}{k_{10}}\,\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j K^{j-1}}{\sum_{j=0}^{j=l} K^j},$$

$$(2d) \qquad \tau_l = \frac{1}{k_{10}}\,\frac{\sum_{j=0}^{j=l} j K^{j-1}}{(l+1)K^l},$$

$$(2e)\qquad n_l^0 = \frac{\mathrm{NK}^l}{\sum_{j=0}^{j=l} \mathrm{K}^j}, \qquad \text{où} \quad \sum_{j=0}^{j=l} n_j = \sum_{j=0}^{j=l} n_j^0 = \mathrm{N}; \qquad \mathrm{K} = \exp\left(-\frac{h\nu}{k\theta}\right).$$

D'une manière générale, $k_{jj'}$ désigne la probabilité pour qu'une molécule à l'état j passe à l'état j' pendant l'unité de temps avec $j' = j \pm 1$.

A température suffisamment basse pour que la dissociation n'intervienne pas, τ_l est très supérieur à τ et l'on retrouve l'équation classique de relaxation en négligeant $1/\tau_l$ devant $1/\tau$. Mais lorsque la température croît, la population des niveaux de nombres quantiques élevés, voisins de l, commence à intervenir et le nombre des molécules qui devraient occuper des niveaux supérieurs à l et qui, en fait, sont dissociées, augmente. Admettre pour l une valeur infinie et n'utiliser que le terme en $1/\tau$ paraît d'autant moins justifié que, d'après les expériences, l est compris entre 10 et 15 pour la plupart des diatomiques, ce qui conduit à τ_l/τ voisin de 5 pour $\theta = 8\,000^{\circ}\mathrm{K}$. Il apparaît donc préférable de tenir compte simultanément dans les calculs du nombre limité de niveaux de vibration et de la dissociation.

Soit $p_{j\mathrm{D}}$ la probabilité pour qu'une molécule se dissociant provienne du niveau j et donnons à $p_{j\mathrm{R}}$ une signification similaire mais relativement à la recombinaison. Après une perturbation, les populations sur les différents niveaux vérifient les relations :

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l}
-\dfrac{\partial n_0}{\partial t} = k_{01} n_0 - k_{10} n_1 + p_{0\mathrm{D}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}} - p_{0\mathrm{R}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}}, \\
-\dfrac{\partial n_1}{\partial t} = (k_{10} + k_{12})\, n_1 - k_{01} n_0 - k_{21} n_2 - p_{1\mathrm{D}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}} + p_{1\mathrm{R}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}}, \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\
-\dfrac{\partial n_j}{\partial t} = [k_{j,j-1} + k_{j,j+1}]\, n_j - k_{j-1,j} n_{j-1} - k_{j+1,j} n_{j+1} + p_{j\mathrm{D}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}} - p_{j\mathrm{R}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}} \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\
-\dfrac{\partial n_{l-1}}{\partial t} = [k_{l-1,l-2} + k_{l-1,l}]\, n_{l-1} - k_{l-2,l-1} n_{l-2} \\
\qquad\qquad - k_{l,l-1} n_l + p_{l-1\mathrm{D}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}} - p_{l-1\mathrm{R}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}}, \\
-\dfrac{\partial n_l}{\partial t} = k_{l,l-1} n_l - k_{l-1,l} n_{l-1} + p_{l\mathrm{D}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}} - p_{l\mathrm{R}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}}
\end{array}\right.$$

$(\partial \mathrm{N}/\partial t)_{\mathrm{D}}$ et $(\partial \mathrm{N}/\partial t)_{\mathrm{R}}$ désignent respectivement le nombre de molécules dissociées et recombinées pendant l'unité de temps :

$$(4)\qquad \left(\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{R}} - \left(\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial t}\right)_{\mathrm{D}}.$$

Un calcul identique à celui de la Note ([1b]) conduit à

(5)
$$-\frac{\partial E_s}{\partial t}=\frac{1}{\tau}[E_s-E_s(\theta)]-\frac{1}{\tau_l}\left[\left[E_s-\frac{1}{2}Nh\nu\right]-\frac{n_l}{n_l^0}\left[E_s(\theta)-\frac{1}{2}Nh\nu\right]\right]+\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_D\sum_{j=0}^{j=l}p_{jD}\left(j+\frac{1}{2}\right)h\nu-\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_R\sum_{j=0}^{j=l}p_{jR}\left(j+\frac{1}{2}\right)h\nu.$$

Cette dernière relation (5) peut s'écrire sous une autre forme si l'on introduit l'énergie moyenne ε d'un oscillateur avec $E_s=N\varepsilon$ et $E_s(\theta)=N\varepsilon(\theta)$. Il vient :

(6)
$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}=\frac{1}{\tau}[\varepsilon-\varepsilon(\theta)]-\frac{1}{\tau_l}\left[\left(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu\right)-\frac{n_l}{n_l^0}\left(\varepsilon(\theta)-\frac{1}{2}h\nu\right)\right]+\frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_D[\bar\varepsilon_D-\varepsilon]-\frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_R[\bar\varepsilon_R-\varepsilon],$$

où

(7)
$$\begin{cases}\bar\varepsilon_D=\sum_{j=0}^{j=l}p_{jD}\left(j+\frac{1}{2}\right)h\nu=\sum_{j=0}^{j=l}p_{jD}\varepsilon_j,\\ \bar\varepsilon_R=\sum_{j=0}^{j=l}p_{jR}\left(j+\frac{1}{2}\right)h\nu=\sum_{j=0}^{j=l}p_{jR}\varepsilon_j,\end{cases}$$

$\bar\varepsilon_D$ représente l'énergie moyenne perdue à chaque dissociation et $\bar\varepsilon_R$ l'énergie moyenne gagnée à chaque recombinaison.

On obtient ainsi une équation (6) dont le second membre contient trois termes identiques à ceux utilisés par Marrone et Treanor ([2]). Mais il apparaît un terme supplémentaire :

(8)
$$\frac{A}{N\tau}=\frac{1}{\tau_l}\left[\left(\varepsilon-\frac{1}{2}h\nu\right)-\frac{n_l}{n_l^0}\left(\varepsilon(\theta)-\frac{1}{2}h\nu\right)\right],$$

dû au nombre limité de niveaux excités en vibration.

Les auteurs cités ci-dessus ([2]) admettent une répartition de Maxwell Boltzmann pour le gaz hors d'équilibre et une probabilité p_{jD} proportionnelle au nombre de molécules sur l'état j; en introduisant ensuite un paramètre U dont le choix reste empirique, ils parviennent à :

(9)
$$\begin{cases}p_{jD}=\dfrac{\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_j}{kT_F}\right)}{\sum_{j=0}^{j=l}\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_j}{kT_F}\right)},\\ \bar\varepsilon_D=\varepsilon(T_F),\ \varepsilon_R=\varepsilon(-U),\end{cases}$$

avec $1/T_F=1/\Theta_v-1/\Theta-1/U$, Θ et Θ_v températures respectives de translation et de vibration.

Les expériences montrent que la dissociation se produit préférentiellement à partir des niveaux les plus excités en vibration ([3]). On peut,

à la limite, supposer que, pour un oscillateur harmonique, les molécules dissociées proviennent du dernier niveau l. On trouve alors :

$$\bar{\varepsilon}_D = \bar{\varepsilon}_R = \left(l + \frac{1}{2}\right) h\nu = \varepsilon_l$$

et (7) s'écrit

$$(10) \qquad -\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{\tau}[\varepsilon - \varepsilon(\theta)] - \frac{1}{\tau_l}\left[\left(\varepsilon - \frac{1}{2}h\nu\right) - \frac{n_l}{n_l^0}\left(\varepsilon(\theta) - \frac{1}{2}h\nu\right)\right] - \left[\frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_D - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_R\right](\varepsilon - \varepsilon_l).$$

Si l'on adopte un temps de relaxation de dissociation τ_d tel que :

$$\tau_d = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_D - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_R,$$

l'équation (10) fait intervenir trois phénomènes de relaxations en série. Or, lorsque $\theta = 8\,000^\circ K$, le rapport τ_d/τ devient égal à 5 environ (3) et, par conséquent, les trois termes du second membre de (10) sont du même ordre de grandeur. Le niveau l joue un rôle particulier que nous nous proposons d'examiner ultérieurement.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Mme Huetz-Aubert, MM. Dang Ngoc Minh et J. Huetz, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. p. 2040, 2323 et 2865.
(2) Marrone et Treanor, *The Physics of Fluids*, 6, n° 9, 1963, p. 1215.
(3) Wray, *J. Chem. phys.*, 37, 1962, p. 1254.

(*Laboratoire de Mécanique et d'Energétique,*
Département de Mécanique,
Faculté des Sciences de Paris.)

RELATIVITÉ. — *Champs gravitationnels à symétrie sphérique avec rayonnement électromagnétique.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une étoile sans rotation qui émet du rayonnement électromagnétique constitue un système matériel à symétrie sphérique et crée, par conséquent, un champ gravitationnel possédant aussi la symétrie sphérique. La détermination de ce champ a fait l'objet de différents travaux ([1]). Une forme limite du même problème — transformation instantanée de l'énergie totale de l'étoile en énergie de rayonnement électromagnétique — a été discutée par Synge ([2]).

La solution générale de ce problème se présente sous une forme particulièrement simple, quand on part de la forme du champ de Schwartzschild donnée par Finkelstein ([3]) et par Jordan ([4]) :

$$ds^2 = -\left(1 + \frac{m}{r}\right) dr^2 + \frac{2m}{r} dr\, dt + \left(1 - \frac{m}{r}\right) dt^2 - r^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2). \tag{1}$$

On remarquera d'abord que les hypersurfaces

$$r - t = \text{Cte} \tag{2}$$

sont caractéristiques et que c'est sur une de ces hypersurfaces que se propage l'onde de choc électromagnétique qui marque le commencement de l'émission du rayonnement. On remarquera aussi que les hypersurfaces (2) sont caractéristiques même si la quantité m entrant dans (1) n'est pas constante. Quand $m \neq \text{Cte}$, le champ (1) n'est plus celui de Schwarzschild et ne satisfait pas aux équations du vide $R_{\mu\nu} = 0$. Mais nous allons montrer qu'on arrive à la solution du problème que nous venons de décrire en posant simplement

$$m = f(r - t). \tag{3}$$

Pour la démonstration, il suffit de considérer les équations du champ,

$$\mathfrak{R}^{\mu}_{\nu} - \frac{1}{2} \delta^{\mu}_{\nu} \mathfrak{R} = -\varkappa \mathfrak{T}^{\mu}_{\nu}, \tag{4}$$

et de calculer le premier membre de (4) pour la métrique déterminée par (1) et (3). On déterminera d'abord les symboles de Christoffel. En posant :

$$\frac{\partial m}{\partial r} = -\frac{\partial m}{\partial t} \equiv m', \qquad \frac{m'}{2r} - \frac{m^2}{2r^3} \equiv \eta, \tag{5}$$

on trouve :

$$(6)\quad \begin{cases} \Gamma^1_{11} = -\Gamma^4_{14} = -\dfrac{m}{2r^2} + \eta, & \Gamma^1_{14} = -\Gamma^4_{44} = -\eta, \\ \Gamma^1_{44} = \dfrac{m}{2r^2} + \eta, & \Gamma^4_{11} = -\dfrac{m}{r^2} + \eta; \\ \Gamma^1_{22} = m - r, \quad \Gamma^1_{33} = (m-r)\sin^2\theta; & \Gamma^4_{22} = m, \quad \Gamma^4_{33} = m\sin^2\theta; \\ \Gamma^2_{12} = \Gamma^3_{13} = \dfrac{1}{r}, \quad \Gamma^2_{33} = -\sin\theta\cos\theta, & \Gamma^3_{23} = \dfrac{\cos\theta}{\sin\theta}; \quad \text{les autres } \Gamma^\lambda_{\mu\nu} = 0. \end{cases}$$

D'autre part, on déduit de (1) :

$$(7)\quad \begin{cases} \mathfrak{g}^{11} = (m-r)\, r\sin\theta, \quad \mathfrak{g}^{14} = mr\sin\theta, \quad \mathfrak{g}^{44} = (m+r)\, r\sin\theta; \\ \mathfrak{g}^{22} = -\sin\theta, \quad \mathfrak{g}^{33} = \dfrac{-1}{\sin\theta}; \quad \text{les autres } \mathfrak{g}^{\mu\nu} = 0. \end{cases}$$

En introduisant (6) et (7) dans l'expression

$$(8)\quad \mathfrak{R}^\mu_\nu = \mathfrak{g}^{\mu\alpha}{}_{,\nu\alpha} + (\mathfrak{g}^{\alpha\beta}\Gamma^\mu_{\alpha\nu})_{,\beta} - \mathfrak{g}^{\mu\alpha}{}_{,\alpha}\Gamma^\beta_{\beta\nu} - \mathfrak{g}^{\alpha\beta}\Gamma^\rho_{\alpha\nu}\Gamma^\mu_{\beta\rho},$$

on trouve finalement

$$(9)\quad \mathfrak{R}^1_1 = m'\sin\theta = -\mathfrak{R}^4_4 = \mathfrak{R}^4_1 = -\mathfrak{R}^1_4, \quad \text{les autres } \mathfrak{R}^\mu_\nu = 0.$$

Il en résulte d'abord

$$(10)\quad \mathfrak{R} \equiv \mathfrak{R}^\alpha_\alpha = 0.$$

Les résultats (9) prennent une forme particulièrement simple si l'on introduit le vecteur p_μ normal à l'hypersurface (2),

$$(11)\quad p_\mu = (1,\ 0,\ 0,\ -1).$$

Pour les composantes contravariantes $p^\mu = g^{\mu\alpha} p_\alpha$, on trouve

$$(11\,a)\quad p^\mu = (-1,\ 0,\ 0,\ -1).$$

On vérifie la relation $p^\mu p_\mu = 0$, exprimant la propriété caractéristique des hypersurfaces (2). En tenant compte de (11) et (11 *a*), on peut écrire (9) sous la forme

$$(12)\quad \mathfrak{R}^\mu_\nu = \mathfrak{R}^\mu_\nu - \frac{1}{2}\delta^\mu_\nu \mathfrak{R} = -m'\sin\theta\, p^\mu p_\nu.$$

En remplaçant le premier membre de (4) par (12), on trouve

$$(13)\quad \varkappa\mathfrak{T}^\mu_\nu = m'\sin\theta\, p^\mu p_\nu.$$

$\mathfrak{T}^\mu_\nu$ a donc la forme correspondant à un gaz incohérent,

$$(14)\quad \mathfrak{T}^\mu_\nu = \rho_0 u^\mu u_\nu \sqrt{-g},$$

avec

$$(15)\quad u^\mu = p^\mu, \qquad \varkappa\rho_0 = \frac{m'}{r^2}.$$

La vitesse u^{μ} étant isotrope, on peut admettre que la relation (14) décrit un flux purement radial de photons. Les relations (1) et (3) déterminent alors le champ gravitationnel d'une étoile ponctuelle ([5]) émettant du rayonnement électromagnétique.

La fonction f sera une fonction (quelconque) croissante de $r - t$, pour que la densité ρ_0 dans (14) soit positive. Nous supposerons de plus $f \geqq 0$ pour que la masse finale de l'étoile ne puisse devenir négative. Si nous choisissons la fonction f de manière que :

$$f = \text{Cte} \equiv m_1 \quad \text{pour } r - t > a_1, \qquad f = \text{Cte} \equiv m_2 < m_1 \quad \text{pour } r - t < a_2 < a_1,$$

nous aurons le champ gravitationnel d'une étoile qui :

1° ne rayonne pas pour $t < -a_1$ (champ initial de Schwarzschild à masse m_1 au-dessous de l'hypersurface $r - t = a_1$);

2° rayonne l'énergie électromagnétique totale $m_1 - m_2$ dans l'intervalle $-a_1 < t < -a_2$ et

3° ne rayonne plus pour $t > -a_2$ (champ final de Schwarzschild à masse $m_2 < m_1$ au-dessus de l'hypersurface $r - t = a_2$).

Si $m_2 = 0$, nous avons le cas discuté par Israel. Le cas considéré par Synge correspond à $m_2 = 0$ et $a_1 = a_2$.

Calculons l'intégrale de la densité d'énergie non-gravitationnelle $\mathfrak{T}_4^4$ sur une hypersurface $t = \text{Cte} > -a_2$. Les relations (13), (11) et (11 a) nous donnent immédiatement

$$\int \mathfrak{T}_4^4 \, d^3x = \int \mathfrak{T}_4^4 \, dr \, d\theta \, d\varphi = \frac{1}{\varkappa} 4\pi (m_1 - m_2).$$

Remarquons que pour $t \to \infty$ la distribution matérielle décrite par $\mathfrak{T}_\nu^\mu$ se trouve dans une région de l'espace où la métrique est minkowskienne et, par conséquent, cette intégrale a une signification invariante. Dans le cas considéré par Israel, $m_2 = 0$, on a $[\varkappa = (8\pi G/c^4),\ m_1 = (2G/c^2) M_1]$:

$$\int \mathfrak{T}_4^4 \, d^3x = \frac{4\pi}{\varkappa} m_1 = M_1 c^2. \tag{16}$$

On voit qu'à l'état final, l'énergie initiale totale $M_1 c^2$ se présente sous forme d'énergie non-gravitationnelle distribuée dans l'espace minkowskien limite ($r \to \infty$). Ceci signifie qu'il n'y aura pas d'émission de rayonnement gravitationnel, conformément au théorème de Birkhoff pour les champs à symétrie sphérique.

Les $g_{\mu\nu}$ de la solution déterminée par (1) et (3) ont évidemment le même degré de différentiabilité que la fonction f. Il suffit, par conséquent, de prendre la fonction f de classe C_1 pour que la condition habituelle sur la différentiabilité des $g_{\mu\nu}$ ([7]) soit satisfaite. En ce qui concerne les équations du champ, on pourrait les satisfaire avec une fonction f moins différentiable. Le cas extrême est celui de Synge, où la fonction f est discontinue. Les $g_{\mu\nu}$ de la solution déterminée par (1) et (3) sont alors discontinus. Mais ces

discontinuités seront éliminables par une transformation de coordonnées : Le fait qu'il y a dans ce cas une distribution de sources du champ gravitationnel sur une surface n'a comme conséquence que l'existence de discontinuités essentielles des dérivées premières de $g_{\mu\nu}$. En effet, on vérifie sans difficulté que les discontinuités $[g_{\mu\nu}]$ sont, dans ce cas, de la forme

$$[g_{\mu\nu}] = b_\mu p_\nu + p_\mu b_\nu,$$

ce qui est la condition nécessaire et suffisante pour que ces discontinuités soient éliminables ([6]). L'élimination peut être obtenue par une infinité de transformations. Telle est, par exemple, pour le cas de Synge simplifié par $a_1 = a_2 = 0$, la transformation

$$t + m\lg\left(\frac{r}{m} - 1\right) = \frac{1}{2}(x^1 + x^4) + m\lg\left(\frac{x^4}{2m} - 1\right), \qquad t - r = x^1 \quad \text{pour } r > t,$$
$$t = \frac{1}{2}(x^1 + x^4), \qquad t - r = x^1 \quad \text{pour } r < t,$$

qui, en même temps, met cette solution sous la forme donnée par Synge.

Remarquons encore que la métrique de Schwarzschild peut aussi être écrite sous la forme

$$(17) \qquad ds^2 = -\left(1 + \frac{m}{r}\right)dr^2 - \frac{2m}{r}\,dr\,dt + \left(1 - \frac{m}{r}\right)dt^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2).$$

On trouve, dans ce cas, que les hypersurfaces $r + t = \text{Cte}$ sont caractéristiques. Sur une telle hypersurface on peut avoir une onde de choc qui converge de l'infini vers le point $r = 0$. Il s'ensuit qu'en combinant (17) avec

$$m = f(r + t),$$

on aura le champ gravitationnel d'une étoile qui reçoit du rayonnement électromagnétique à symétrique sphérique. C'est une nouvelle solution des équations (4), mais qui, évidemment, n'est pas intéressante au point de vue physique.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) P. C. Vaidya, *Proc. Indian Acad. Sci.*, A 33, 1951, p. 264; *Curr. Science*, 21, 1952, p. 96; A. K. Raychaudhuri, *Zeitschrift f. Physik*, 135, 1953, p. 225; W. Israel, *Proc. Roy. Soc.*, A 248, 1958, p. 404.

([2]) J. L. Synge, *Proc. Royal Irish Acad.*, A 59, 1957, p. 1.

([3]) D. Finkelstein, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 965.

([4]) P. Jordan, *Researches in General Relativity* (preprint) 1958.

([5]) Quand on tient compte du rayon R fini de l'étoile, $\mathfrak{T}^\mu_\nu$ ne sera de la forme (14) qu'asymptotiquement pour $r/R \to \infty$.

([6]) A. Papapetrou et H. Treder, *Math. Nachr.*, 23, 1961, p. 371.

([7]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson et C[ie], Paris, 1955.

(*Institut Henri-Poincaré,*
Laboratoire de Physique Théorique,
11, *rue Pierre Curie, Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Sur le théorème de Birkhoff et la solution « radiative » de Petrov.* Note (*) de M. **Adnan Hamoui**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente, Petrov [1] a mis en doute la validité générale du théorème de Birkhoff, théorème selon lequel, dans le vide, un champ gravitationnel à symétrie sphérique est essentiellement statique. Selon Petrov, ce théorème n'est valable que sous certaines hypothèses relatives à la différentiabilité du tenseur métrique plus restrictives que celles énoncées par Lichnerowicz [2]. Ces hypothèses éliminent toute solution radiative à symétrie sphérique. Ainsi, en se limitant aux conditions de Lichnerowicz, Petrov pense avoir trouvé une telle solution.

Nous allons montrer, d'une part que le théorème de Birkhoff est toujours valable, sans hypothèse supplémentaire, et d'autre part que la solution « radiative » de Petrov se réduit à celle de Schwarzschild.

1. En nous limitant, avec Petrov, aux conditions de Lichnerowicz relatives à la différentiabilité de la métrique, nous pouvons écrire la métrique d'un champ gravitationnel à symétrie sphérique dans un système de coordonnées appropriées sous la forme :

$$ds^2 = -\alpha\,dr^2 - \beta\,(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2) + \gamma\,dt^2 + 2\delta\,dr\,dt, \tag{1}$$

α, β, γ et δ étant des fonctions de r et t de classe (C^1, C^3 par morceaux).

Nous supposerons que le champ satisfait aux équations d'Einstein du vide

$$R_{\mu\nu} = 0 \quad [\mu, \nu + 1, 2, 3, 4;\ (x^1, x^2, x^3, x^4) \rightarrow (r, \theta, \varphi, t)]. \tag{2}$$

Les transformations, qui conservent la forme de la métrique (1), sont du type

$$\bar{r} = h(r, t), \qquad \bar{\theta} = \theta, \qquad \bar{\varphi} = \varphi, \qquad \bar{t} = k(r, t), \tag{3}$$

avec

$$\frac{\partial(\bar{r}, \bar{t})}{\partial(r, t)} \equiv h_{,1}k_{,4} - h_{,4}k_{,1} \neq 0,$$

$h(r, t)$ et $k(r, t)$ étant de classe (C^2, C^4 p. m.).

La démonstration du théorème de Birkhoff se fait en deux étapes : 1° On choisit les fonctions h et k de sorte que $\bar{\beta} = \bar{r}^2$ et $\bar{\delta} = 0$. La première condition est équivalente à

$$h^2 = \beta; \tag{4}$$

2° En écrivant les équations du champ (2), on obtient la solution de Schwarzschild [*voir* Tolman [3] et Bonnor [4] pour l'étude des cas particuliers].

Le seul point faible dans cette démonstration est que la condition $\bar{r}^2 = \bar{\beta}$ exige, d'après (4) et (3), que β soit de classe (C^2, C^4 p. m.) au lieu d'être de classe (C^1, C^3 p. m.). Ainsi, d'après Petrov, le théorème de Birkhoff ne serait valable qu'avec l'hypothèse supplémentaire : β de classe (C^2, C^4 p. m.). La conclusion de Petrov est que cette hypothèse exclut toute solution radiative. Par conséquent, le résultat négatif de Birkhoff, pour l'existence du rayonnement gravitationnel à symétrie sphérique, ne serait pas vrai.

Nous allons montrer dans le lemme suivant que ce qui semble être une hypothèse supplémentaire dans la démonstration habituelle du théorème de Birkhoff n'est qu'une conséquence directe des équations du champ.

Lemme. — *Pour la métrique* (1), *les équations d'Einstein* (2) *imposent que* β *soit de classe* (C^2, C^4 p. m.).

En effet, les équations (2) donnent

$$R_{11} \equiv \frac{\beta_{,11}}{\beta} - \frac{\alpha}{2(\alpha\gamma + \delta^2)}(\alpha_{,44} + 2\,\delta_{,14} - \gamma_{,11}) + A = 0,$$

$$R_{14} \equiv \frac{\beta_{,14}}{\beta} + \frac{\delta}{2(\alpha\gamma + \delta^2)}(\alpha_{,44} + 2\,\delta_{,14} - \gamma_{,11}) + B = 0,$$

$$R_{44} \equiv \frac{\beta_{,44}}{\beta} + \frac{\gamma}{2(\alpha\gamma + \delta^2)}(\alpha_{,44} + 2\,\delta_{,14} - \gamma_{,11}) + C = 0,$$

$$R_{22} \equiv \frac{1}{2(\alpha\gamma + \delta^2)}(\gamma\beta_{,11} - 2\,\delta\beta_{,14} - \alpha\beta_{,44}) + D = 0,$$

où A, B, C et D sont des fonctions de α, β, γ, δ et leurs dérivées premières; donc elles sont, d'après les conditions de Lichnerowicz, de classe (C^0, C^2 p. m.). Des trois premières équations on tire les valeurs de $\beta_{,11}$, $\beta_{,14}$ et $\beta_{,44}$ en fonction de la quantité $(\alpha_{,44} + 2\,\delta_{,14} - \gamma_{,11})$. En substituant ces valeurs dans la quatrième, on trouve que cette quantité est de classe (C^0, C^2 p. m.). Par conséquent, $\beta_{,11}$, $\beta_{,14}$ et $\beta_{,44}$ sont aussi de classe (C^0, C^2 p. m.). C'est dire que β est de classe (C^2, C^4 p. m.).

Il est donc clair que le théorème de Birkhoff est toujours valable sans hypothèse supplémentaire.

2. Pour trouver une solution « générale », Petrov a remplacé les conditions $\bar{\beta} = \bar{r}^2$, $\bar{\delta} = 0$ par les conditions suivantes :

$$\bar{\gamma} = \sigma\beta, \qquad \bar{\delta} = 0, \qquad \text{où} \quad \sigma = \pm 1$$

Il obtient ainsi la métrique

$$ds^2 = \psi^{-2}[\sigma(dt^2 - \rho^2\,dr^2) - (d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2)], \tag{4}$$

où

$$\psi^{-2} \equiv \beta \qquad \text{et} \qquad \rho^2 \equiv \sigma\frac{\alpha}{\beta}.$$

Les équations du champ (2) donnent, après quelques intégrations partielles, les relations suivantes ([1]) :

$$\psi_{,1} = \nu\rho\,; \qquad (\psi_{,4})^2 = C\,\psi^3 - \sigma\psi^2 + \nu^2\,; \qquad \rho_{,4}\psi_{,4} - \rho\psi_{,44} = \nu_{,1}, \tag{5}$$

avec $\psi_{,4} \neq 0$ [$\psi_{,4} = 0$ est incompatible avec les équations du champ (2)]. ν est une fonction arbitraire de r et C une constante arbitraire.

D'après l'argument général de la première partie, la métrique de Petrov (4) étant de la forme (1) devra aussi se réduire à celle de Schwarzschild. Cependant, nous allons montrer directement, à partir des relations (5), que ψ est nécessairement de classe (C^2, C^4 p. m.).

En effet, ψ et ρ étant de classe (C^1, C^3 p. m.), la relation

$$\psi_{,44} = \frac{3}{2} C \psi^2 - \sigma \psi$$

obtenue en dérivant la deuxième équation de (5) par rapport à t, montre que $\psi_{,44}$ est de classe (C^1, C^3 p. m.). On déduit alors de la troisième relation de (5), que $\nu_{,1}$ est de classe (C^0, C^2 p. m.).

En dérivant la première relation de (5) par rapport à r et t respectivement, on obtient

$$\psi_{,11} = \rho_{,1} \nu + \rho \nu_{,1} \quad \text{et} \quad \psi_{,14} = \rho_{,4} \nu.$$

Ces relations montrent que $\psi_{,11}$ et $\psi_{,14}$ sont de classe (C^0, C^2 p. m.). Donc ψ est de classe (C^2, C^4 p. m.).

Notre conclusion (absence d'ondes de choc et de rayonnement gravitationnel à symétrie sphérique en Relativité générale) est en accord avec celle de Papapetrou ([5]). Celle-ci a été déduite de considérations tout à fait différentes, portant sur les discontinuités dans un champ à symétrie sphérique.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) A. Z. PETROV, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 1026.

([2]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 5.

([3]) R. C. TOLMAN, *Relativity, thermodynamics and cosmology*, Oxford University Press, 1934, p. 252,

([4]) W. B. BONNOR, *Recent developments in General Relativity*, Pergamon Press, 1962, p. 167.

([5]) A. PAPAPETROU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2616.

(Institut Henri-Poincaré,
Laboratoire de Physique Théorique,
11, rue Pierre Curie, Paris, 5e.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *L'effet inertial de spin du photon.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Extension à la théorie du photon de L. de Broglie des principaux résultats obtenus précédemment [1] en théorie de Maxwell.

Rappelons que les trois équations

$$(\partial_\lambda^\lambda + \varkappa^2)A^\mu = 0, \qquad \partial_\lambda A^\lambda = 0, \qquad H^{\lambda\mu} = \partial^\lambda A^\mu - \partial^\mu A^\lambda, \tag{1}$$

suffisent à déduire toutes les équations de la théorie du photon de L. de Broglie [2]; $x^4 = ict$, λ, $\mu = 1, 2, 3, 4$.

Reprenons alors, en théorie du photon, le problème plan précédemment considéré [1] : les fonctions d'onde du photon sont supposées : *a.* ne dépendre du temps que par un facteur $\exp(i\nu t)$, en sorte qu'on est dans un cas d'énergie pur; *b.* ne pas dépendre de z, en sorte que la composante en z de l'impulsion des photons est nulle par hypothèse; *c.* se déduire en conséquence d'une fonction scalaire $U(x, y)$ solution de l'équation

$$(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \nu^2 + \varkappa^2)\, U(x, y) = 0; \tag{2}$$

on a pris des unités telles que $c = 1$ et $\hbar = 1$, et la masse propre $\varkappa$ du photon est supposée très petite.

Revenons aux notations prérelativistes. Les équations (1) et (2) admettent notamment les trois types de solutions suivantes :

Ondes transversales du type « électrique » :

$$A_z = i\nu U, \qquad H_x = i\nu\, \partial_y U, \qquad H_y = -i\nu\, \partial_x U, \qquad E_z = \nu^2 U; \tag{3}$$

Ondes transversales du type « magnétique » :

$$A_x = \partial_y U, \qquad A_y = -\partial_x U, \qquad E_x = -i\nu\, \partial_y U, \qquad E_y = i\nu\, \partial_x U, \qquad H_z = (\nu^2 + \varkappa^2) U; \tag{4}$$

Ondes longitudinales de quasi-jauge :

$$\left\{ \begin{aligned} &A_x = \partial_x U, \qquad A_y = \partial_y U, \qquad V = -i\left(\nu + \frac{\varkappa^2}{\nu}\right)U, \\ &E_x = -i\frac{\varkappa^2}{\nu}\partial_x U, \qquad E_y = -i\frac{\varkappa^2}{\nu}\partial_y U; \end{aligned} \right. \tag{5}$$

on n'a écrit que les composantes non nulles, en faisant abstraction du facteur de phase.

Nous allons considérer une superposition particulière de ces trois types de solutions : $U(x, y)$ et ν seront les mêmes pour les trois cas, et les facteurs d'amplitude respectifs seront 1, $\pm i$, $\pm \eta$ (η réel). Les formules donnant les

grandeurs de champ seront donc

$$
(6)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&H_x = i\nu\,\partial_y U, \qquad H_y = -i\nu\,\partial_x U, \qquad H_z = \pm\, i(\nu^2+\varkappa^2)\,U;\\
&E_x = \pm\,\nu\,\partial_y U \mp i\eta\frac{\varkappa^2}{\nu}\partial_x U, \qquad E_y = \mp\,\nu\,\partial_x U \mp i\eta\frac{\varkappa^2}{\nu}\partial_y U, \qquad E_z = \nu^2 U;\\
&A_x = \pm\, i\,\partial_y U \pm \eta\,\partial_x U, \qquad A_y = \mp\, i\,\partial_x U \pm \eta\,\partial_y U,\\
&A_z = i\nu U, \qquad V = \mp\, i\eta\left(\nu + \frac{\varkappa^2}{\nu}\right)U.
\end{aligned}
\right.
$$

A partir de là on peut calculer les composantes du trivecteur de Poyinting et des quadrivecteurs densités de courant et de spin donnés par les formules (²)

$$
(7)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&\mathbf{S} = \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{H} + \text{conj.};\\
&\mathbf{J} = i(\mathbf{A}^* \wedge \mathbf{H} + V^*\mathbf{E}) + \text{conj.}, \qquad J_t = i A^*.E + \text{conj.};\\
&\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{A} + V\mathbf{H}^* + \text{conj.}, \qquad \Sigma_t = A^*.H + \text{conj.}
\end{aligned}
\right.
$$

Vecteur de Poyinting :

$$
(8)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&S_x = i\nu(2\nu^2+\varkappa^2)\,(U^*\partial_x U - U\,\partial_x U^*) \mp \eta\varkappa^2\left(\nu + \frac{\varkappa^2}{\nu}\right)\partial_y(U^*U),\\
&S_y = i\nu(2\nu^2+\varkappa^2)\,(U^*\partial_y U - U\,\partial_y U^*) \pm \eta\varkappa^2\left(\nu + \frac{\varkappa^2}{\nu}\right)\partial_x(U^*U),\\
&S_z = \pm\, 2i\nu^2(\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U) \pm 2\eta\varkappa^2(\partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U).
\end{aligned}
\right.
$$

Densité de courant :

$$
(9)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&J_x = i\{2\nu^2 + \varkappa^2[1 + \eta^2(1+\varkappa^2\nu^{-2})]\}\,(U^*\partial_x U - U\,\partial_x U^*) \mp 2\eta(\nu^2+\varkappa^2)\,\partial_y(U^*U),\\
&J_y = i\{2\nu^2 + \varkappa^2[1 + \eta^2(1+\varkappa^2\nu^{-2})]\}\,(U^*\partial_y U - U\,\partial_y U^*) \pm 2\eta(\nu^2+\varkappa^2)\,\partial_x(U^*U),\\
&J_z = \pm\, 2i\nu[\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U] \pm 2\eta\nu\{\partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U - (\nu^2+\varkappa^2)U^*U\},\\
&J_t = 2\nu\{\nu^2 U^*U + (1-\eta^2\varkappa^2\nu^{-2})\,(\partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U)\}\\
&\qquad \mp 2i\eta\nu(1+\varkappa^2\nu^{-2})\,[\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U].
\end{aligned}
\right.
$$

Densité de spin :

$$
(10)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&\Sigma_x = \pm\, 2i\nu^2(U^*\partial_x U - U\,\partial_x U^*) \mp 2\eta(\nu^2+\varkappa^2)\,\partial_y(U^*U),\\
&\Sigma_y = \pm\, 2i\nu^2(U^*\partial_y U - U\,\partial_y U^*) \pm 2\eta(\nu^2+\varkappa^2)\,\partial_x(U^*U),\\
&\Sigma_z = 2i\nu(1+\eta^2\varkappa^2\nu^{-2})\,[\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U]\\
&\qquad + 2\eta\nu(1+\varkappa^2\nu^{-2})\,\{\partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U - (\nu^2+\varkappa^2)\,U^*U\},\\
&\Sigma_t = \pm\, 2\nu\{(\nu^2+\varkappa^2)\,U^*U + \partial_x U^*\partial_x U + \partial_y U^*\partial_y U\}\\
&\qquad \pm 2i\eta\nu[\partial_x U^*\partial_y U - \partial_y U^*\partial_x U].
\end{aligned}
\right.
$$

On remarque que, à la limite $\varkappa \to 0$, ces formules viennent bien coïncider avec celles précédemment données (¹) en théorie de Maxwell. Notamment, comme, dans (8), η n'intervient que multiplié par $\varkappa^{-2}$, le vecteur de Poyinting est insensible à la valeur de η. Par contre, dans (9) et (10), le facteur d'amplitude η des ondes longitudinales figure dans certains termes (les mêmes qu'en théorie de Maxwell) indépendamment de la masse du photon $\varkappa$; nous retrouvons ainsi le fait connu que le caractère pure-

ment formel de la jauge en théorie de Maxwell est le correspondant classique du très faible taux d'émission-absorption des photons longitudinaux de Louis de Broglie ([2]).

Conclusions et complément à notre précédente Note. — Notre « effet inertial de spin » est prédit sans ambiguïté par la théorie de Maxwell ([1]) en ce sens que les termes complémentaires qu'y introduit la théorie du photon de L. de Broglie sont ou bien directement négligeables en tant que proportionnels à $\varkappa^2$ ($\varkappa$, masse du photon); ou bien négligeables en tant qu'impliquant les photons longitudinaux au taux d'émission-absorption négligeable.

Il faut noter que la déduction dans notre précédente Note ([1]) et dans celle-ci implique essentiellement l'emploi d'une fonction d'onde complexe pour le photon et, corrélativement, l'usage des formules de L. de Broglie ([2]) pour le vecteur de Poyinting. On ne trouverait *pas* l'effet en utilisant une fonction d'onde réelle et la formule classique du vecteur de Poyinting. En d'autres termes, *l'expérience-test que nous avons proposée* ([1]) *est une épreuve du caractère réel ou complexe de la fonction d'onde du photon.*

Dans la formule (16) de notre précédente Note ([1]) les termes en ν^4 ne sont pas définis positifs (et il faut bien qu'ils ne le soient pas, puisqu'on sait que, dans l'onde plane monochromatique, les densités de courant et de spin sont isotropes à la limite $\varkappa \to 0$). La déduction du caractère temporel du vecteur j et spatial du vecteur k est donc un peu plus raffinée qu'on ne l'a dit. De (16) on conclut que ces vecteurs, orthogonaux en vertu de (15), sont l'un du genre temps et l'autre du genre espace, sans qu'on sache encore lesquels; mais, de ce que les composantes j_t et $j_t \pm k_t$ sont toutes trois définies positives en vertu de (11) et de (19), on conclut que c'est j qui est du genre temps et k du genre espace.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5167.

(2) L. de Broglie, *La mécanique ondulatoire du photon*, 1, Hermann, Paris, 1940, chap. VII et VIII; *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949, chap. III, IV, V, VI.

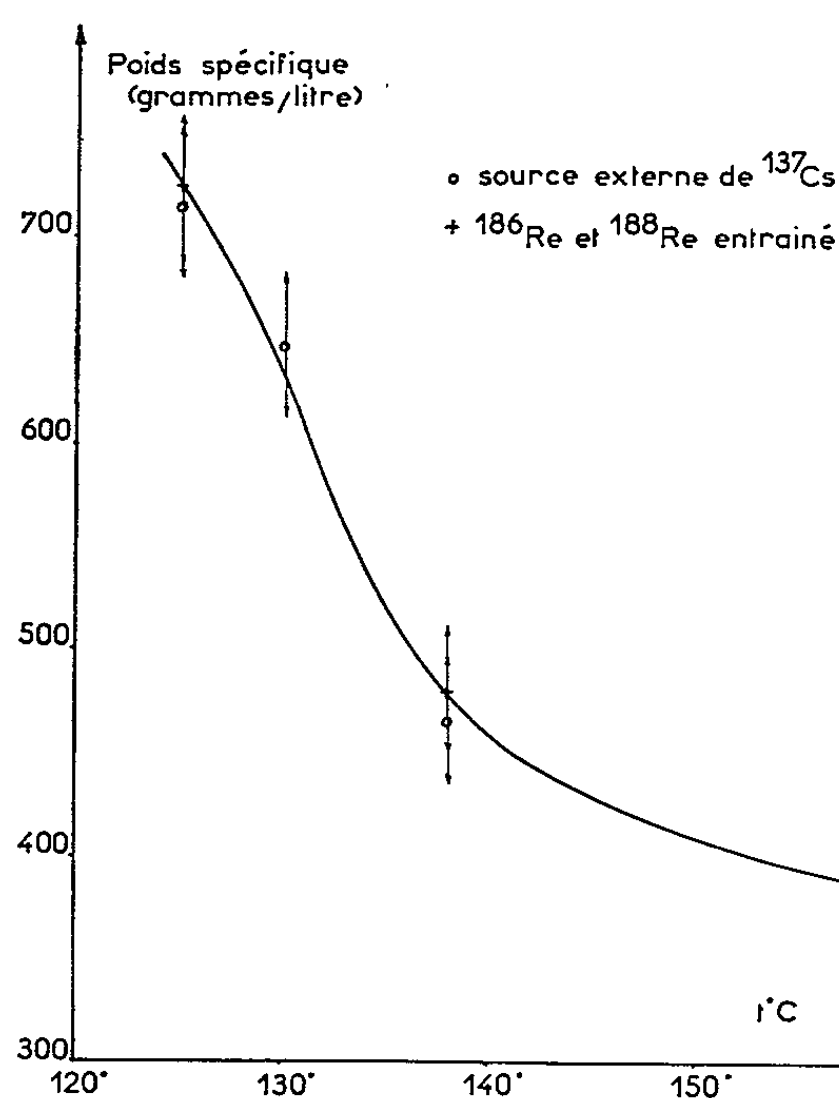
(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

MÉTROLOGIE. — *La supériorité du rhénium radioactif dans la mesure du poids spécifique de l'émulsion (eau-vapeur) s'écoulant dans un tube-écran de chaudière industrielle.* Note (*) de MM. **Claude Maille, Daniel Blanc, Joseph Casanovas, Henri Cohen** et **Jacques Fontan**, transmise par M. Léopold Escande.

La mesure de la densité est assurée à l'aide de rhénium radioactif, injecté à l'intérieur du tube-écran. Ce radioélément convient quelle que soit la composition chimique de l'eau de chaudière et la méthode proposée s'applique dans tous les cas.

Dans une Note précédente (1), nous décrivions une nouvelle méthode de mesure du poids spécifique de l'émulsion (eau-vapeur), applicable en un point quelconque des tubes écrans d'une chaudière industrielle : un radioélément, intégré dans un composé non volatil, est dissous dans l'eau de chaudière. La vapeur n'entraînant pas la matière solide, on compare l'émission radioactive au bas du tube-écran (avant vaporisation) à celle en haut du tube (après formation de la vapeur). On calcule ainsi le poids spécifique de l'émulsion, et l'on obtient des renseignements sur l'écoulement dans ce tube-écran.

Nous avions sélectionné le samarium 153, sous forme de chlorure (période : 47 h) dans le cas des chaudières modernes, où l'eau ne contient pas de phosphate de sodium et le chrome 51 (période : 27, 8 jours) sous forme de chromate de sodium, dans le cas des chaudières à basse et moyenne pression, où la présence de phosphate dissous entraîne la précipitation du samarium.



Il était gênant d'avoir à établir deux modes opératoires différents; de plus la période de ^{51}Cr est un peu longue pour de telles mesures. Nous avons continué l'étude systématique des autres radioéléments possibles et nous avons finalement sélectionné le mélange de ^{186}Re et ^{188}Re, provenant de l'irradiation de rhénium naturel (mélange de ^{185}Re et ^{187}Re) dans un réacteur nucléaire, sous forme de perrhénate d'ammonium.

Les caractéristiques nucléaires des deux isotopes sont les suivantes :

	Période (h).	Énergie des rayons γ émis (MeV).
^{186}Re....................	90	0,137
^{188}Re....................	17	0,155

Le perrhénate d'ammonium, peu oxydant en milieu basique, est stable dans les conditions de fonctionnement des chaudières : il n'attaque pas les sels dissous, ni les parois des tubes.

Les essais ont été conduits au stade semi-industriel, sur un tube-écran unique, dans lequel l'émulsion s'écoule sous une pression de 6 kg/cm^2. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux donnés par l'emploi d'une source externe de ^{137}Cs. La figure 1 donne, en un point du tube, et pour des conditions expérimentales bien déterminées, le poids spécifique de l'émulsion, en fonction de la température, pour ces deux méthodes. Les résultats coïncident aux erreurs expérimentales près, et la précision est comparable à celle obtenue avec ^{137}Cs.

Les problèmes posés par notre procédé sont ainsi résolus de façon définitive, et notre méthode est applicable à tous les types de chaudières.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) C. Maille, H. Ader, D. Blanc, J. Casanovas et J. Fontan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 481.

(*Société Stein et Roubaix, Paris*
et *Centre de Physique nucléaire*
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

CALORIMÉTRIE. — *Détermination calorimétrique de l'énergie d'un rayonnement laser*. Note (*) de M. **Henri Tachoire**, présentée par M. Georges Champetier.

Introduction. — Les premières mesures de l'énergie d'un rayonnement laser ont été effectuées à l'aide de tubes photomultiplicateurs. La précision des mesures étant souvent faible, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la détermination calorimétrique de cette grandeur [(1) à (5)].

La méthode de mesure qui va être exposée repose sur l'emploi du calorimètre Calvet comme système détecteur : des travaux poursuivis dans notre laboratoire depuis plus de deux ans [(6) à (10)] montrent que la cellule laboratoire de cet appareil peut, dans certaines conditions, jouer le rôle de piège à radiations. L'ensemble des couples thermoélectriques régulièrement répartis autour de la cellule calorimétrique permet l'intégration du flux reçu.

Davoine, Macqueron et Nouailhat ont déjà utilisé un calorimètre Calvet pour étudier l'énergie d'un rayonnement laser (11). La méthode de mesure est la suivante : Au cours d'une première expérience, le système calorimétrique est étalonné par effet Joule, en régime permanent. Connaissant la puissance électrique fournie W (watts) et la déviation Δ(mm) du spot galvanométrique, on calcule le coefficient $W/\Delta = p/g$(W/mm) caractérisant la sensibilité du système calorimétrique.

La résistance d'étalonnage est ensuite retirée de l'élément laboratoire qui est alors transformé en corps noir; le flux lumineux fourni par une lampe à filament de tungstène est absorbé par ce corps noir : la connaissance du coefficient p/g (on admet qu'il est inchangé) et la mesure de la déviation Δ' du spot galvanométrique permettent de déterminer la puissance W' reçue dans la cellule calorimétrique. Dans une dernière expérience, le système calorimétrique est étalonné en régime impulsionnel : on soumet la cellule laboratoire à des éclairements de durée variable u, on constate que l'énergie $e = W'u$ transportée par le rayonnement est proportionnelle à l'ordonnée maximale des thermogrammes enregistrés. La détermination du coefficient de proportionnalité permet de mesurer l'énergie du rayonnement laser.

La méthode qui va être exposée utilise le même système détecteur : elle diffère de la précédente par le principe même de la mesure.

Dispositif expérimental. — *Description*. — Le calorimètre utilisé comporte des éléments munis de cellules en argent de 35 mm de diamètre et 120 mm de hauteur. La sensibilité du galvanomètre détecteur est de $2{,}8.10^{-9}$ A/mm à 1 m. La déviation du spot galvanométrique est enregistrée par un suiveur Photodyne Sefram.

La transformation en corps noir de la cellule laboratoire est faite de la façon suivante : une douille en acier inoxydable (épaisseur : 5/100 de millimètre) contenant un cône métallique est disposée dans la cellule calorimétrique. La paroi intérieure de la douille et celle du cône ont été noircies avec soin. Un manchon en carton bakélisé permet de descendre le piège à radiations dans la cellule calorimétrique. La source de rayonnement est disposée à l'extérieur du calorimètre suivant l'axe de l'élément laboratoire.

Étalonnage. — Destiné à la mesure de l'énergie d'un rayonnement de courte durée, le dispositif calorimétrique a été étalonné par des impulsions de rayonnement d'énergie connue (le rayonnement étalon et le faisceau laser sont absorbés par la même surface du récepteur).

La source étalon est une lampe de 50 W à filament de carbone (étalon de rayonnement total, type Nalco-A 19, Eppley Laboratory, Newport, R. I., U. S. A.) dont l'emploi est recommandé par le National Bureau of Standards (Washington) ([12]) : l'intensité du rayonnement émis a été déterminée par comparaison directe au corps noir [([13]), ([14]), ([15])].

La mesure du courant traversant le filament de la lampe permet de connaître l'intensité du rayonnement ([12]) : à une distance de 1 m, elle varie de 140.10^{-6} W/cm^2 (pour un courant de 300 mA) à 245.10^{-6} W/cm^2 (pour un courant de 400 mA). L'orientation de la lampe est effectuée à l'aide de repères disposés par le constructeur : il est en effet essentiel que la lampe ait par rapport au système détecteur, une orientation identique à celle qu'elle avait lors de son étalonnage.

Signalons enfin qu'un obturateur permet de connaître avec précision la durée des impulsions de rayonnement envoyées au système calorimétrique et par conséquent de calculer leur énergie.

Résultats. — Le laser étudié comporte un rubis de 50 mm de longueur et 4 mm de diamètre. La concentration en ions chrome Cr^{+++} est 10^{19} par centimètre cube.

L'énergie fournie au tube à éclat excitateur (tube à xénon) peut varier de 180 à 370 J.

La méthode de mesure qui vient d'être exposée a permis d'obtenir les résultats suivants :

Énergie dépensée dans le tube à éclat (J) ...	187,5	236,8	270	316,8	346,8	367,5
Énergie du rayonnement laser (J)	0,0112	0,0298	0,0530	0,0779	0,0915	0,103

Le rendement global maximal du laser étudié est donc : 0,283 mJ par Joule fourni.

....

Conclusion. — La présente méthode implique l'étalonnage du système calorimétrique à l'aide d'une grandeur de nature semblable à celle de la grandeur étudiée. Cette technique nous semble préférable à l'utilisation de l'effet Joule.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) S. Koozekanani, P. P. Debye, A. Krutchoff et M. Ciftan, *Proc. I. R. E.*, 50, 1962, p. 207.

(2) T. Li et S. D. Sims, *Appl. Optics U. S. A.*, 1, n° 3, 1962, p. 325.

(3) E. K. Damon et J. T. Flynn, *Appl. Optics U. S. A.*, 2, n° 2, 1962, p. 163.

(4) J. A. Calviello, *Proc. I. E. E. E.*, U. S. A., 51, n° 4, 1963, p. 611.

(5) R. M. Baker, *Electronics*, U. S. A., 36, n° 5, 1963, p. 36.

(6) E. Calvet et H. Tachoire, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 788.

(7) E. Calvet et H. Tachoire, *Sect. Médit. Soc. Chim. Phys.*, 12 mai 1962.

(8) E. Calvet et H. Tachoire, *Symposium de Thermodynamique et de Thermochimie*, Lund (Suède), juillet 1963.

(9) E. Calvet et H. Tachoire, *Sect. Médit. Soc. Chim. Phys.*, 18 mai 1963.

(10) E. Calvet, R. Chastel et H. Tachoire, *Sect. Médit. Soc. chim. Fr.*, 19 décembre 1963.

(11) F. Davoine, J.-L. Macqueron et A. Nouailhat, *J. Phys. Rad.*, 24, n° 12, 1963, p. 1103.

(12) National Bureau of Standards, Washington 25, D. C., Instructions for using the total radiation standards (24 février 1960).

(13) W. W. Coblentz, *B. S. Bulletin*, 11, 1914, p. 87.

(14) W. W. Coblentz, *B. S. Bulletin*, 12, 1916, p. 580.

(15) W. W. Coblentz et R. Stair, *B. S. J. of Research*, 11, 1933, p. 79.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,*
26, *rue du* 141e *R. I. A., Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation des ondes électromagnétiques dans les guides chargés à section rectangulaire.* Note (*) de MM. **Georges Cornet** et **Gaston Raoult**, présentée par M. Alfred Kastler.

La solution rigoureuse des équations de Maxwell dans les guides chargés a été donnée par différents auteurs [(1), (2), (3)], mais uniquement dans le cas des guides à section circulaire et pour des modes de propagation présentant la symétrie de révolution. Une solution approchée a été donnée par Brillouin (4) pour un guide plan-parallèle chargé par des diaphragmes infiniment fins.

Cette étude se propose de donner les solutions rigoureuses des équations de Maxwell dans un guide à section rectangulaire chargé par des corrugations sur deux faces opposées.

Les dimensions du guide sont données sur le schéma.

Expressions des composantes du champ électromagnétique dans le guide. — Compte tenu des conditions aux limites sur les surfaces métalliques verticales, les équations générales des champs s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire d'ondes progressives de type T. M. et T. E., au moyen de séries obtenues grâce au théorème de Floquet-Bloch :

$$E_x = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} i(\gamma_m \mu_m E_{1m} + k\nu E_{2m}) \begin{smallmatrix}\sin\\ \cos\end{smallmatrix} \mu_m x \sin \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

$$E_y = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} -i(\gamma_m \nu E_{1m} - k\mu_m E_{2m}) \begin{smallmatrix}\cos\\ -\sin\end{smallmatrix} \mu_m x \cos \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

$$E_z = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (k^2 - \gamma_m^2) E_{1m} \begin{smallmatrix}\cos\\ -\sin\end{smallmatrix} \mu_m x \sin \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

$$ZH_x = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} i(k\nu E_{1m} - \gamma_m \mu_m E_{2m}) \begin{smallmatrix}\cos\\ -\sin\end{smallmatrix} \mu_m x \cos \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

$$ZH_y = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} i(k\mu_m E_{1m} + \gamma_m \nu E_{2m}) \begin{smallmatrix}\sin\\ \cos\end{smallmatrix} \mu_m x \sin \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

$$ZH_z = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (k^2 - \gamma_m^2) E_{2m} \begin{smallmatrix}\sin\\ \cos\end{smallmatrix} \mu_m x \cos \nu y \, e^{-i\gamma_m z},$$

avec

$$\mu_m^2 + \nu^2 + \gamma_m^2 = k^2, \qquad \nu = \frac{n\pi}{b}, \qquad \gamma_m = 2\pi\left(\frac{1}{\lambda_g} + \frac{m}{D}\right), \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

les champs dépendant du temps par le facteur e^{ikct}.

Les champs dépendent de x, soit par un sinus, soit par un cosinus ; la ligne supérieure correspond à un mode S, la ligne inférieure à un mode A (lignes de champs électriques respectivement symétriques et antisymétriques par rapport au plan yOz).

Expressions des composantes du champ électromagnétique dans les corrugations. — La solution générale est obtenue en recherchant une onde stationnaire et en écrivant les conditions aux limites sur les parois métalliques. Pour $x > 0$, les composantes des champs s'écrivent :

$$E_x = \sum_{p=0}^{+\infty} (\gamma_p \mu_p E_{1p} + ik\nu E_{2p}) \cos\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \sin\nu y \sin\gamma_p z,$$

$$E_y = \sum_{p=0}^{+\infty} - (\gamma_p \nu E_{1p} - ik\mu_p E_{2p}) \sin\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \cos\nu y \cos\gamma_p z,$$

$$E_z = \sum_{p=0}^{+\infty} (k^2 - \gamma_p^2) E_{1p} \sin\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \sin\nu y \cos\gamma_p z,$$

$$ZH_x = \sum_{p=0}^{+\infty} (ik\nu E_{1p} + \gamma_p \mu_p E_{2p}) \sin\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \cos\nu y \cos\gamma_p z,$$

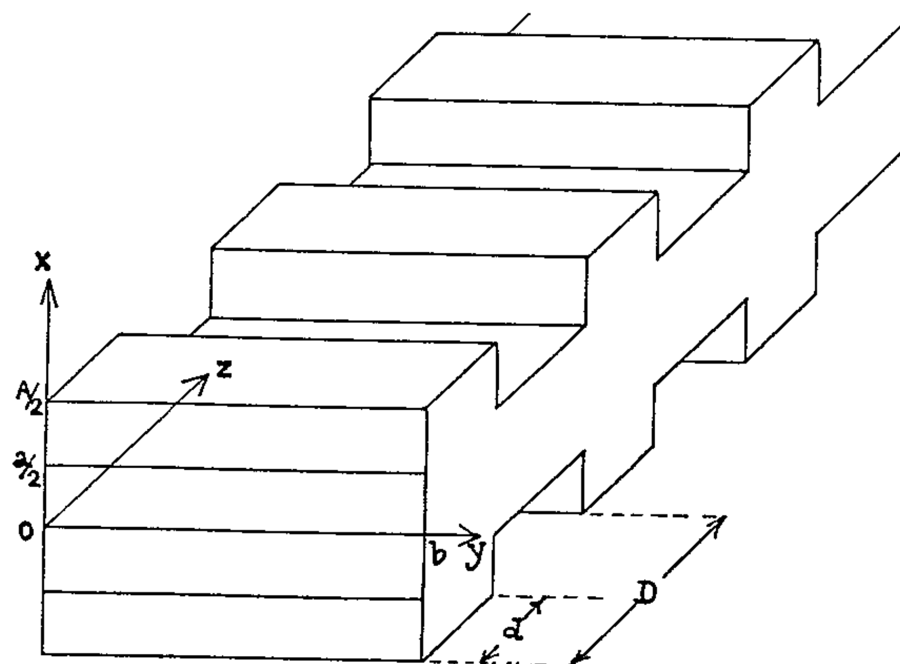
$$ZH_y = \sum_{p=0}^{+\infty} (ik\mu_p E_{1p} - \gamma_p \nu E_{2p}) \cos\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \sin\nu y \cos\gamma_p z,$$

$$ZH_z = \sum_{p=0}^{+\infty} (k^2 - \gamma_p^2) E_{2p} \cos\mu_p\left(\frac{A}{2} - x\right) \cos\nu y \sin\gamma_p z,$$

avec

$$\mu_p^2 + \nu^2 + \gamma_p^2 = k^2, \qquad \gamma_p = \frac{p\pi}{d}.$$

Raccord des champs. — L'ensemble des constantes d'amplitudes complexes E_{1m}, E_{2m}, E_{1p}, E_{2p} constitue quatre infinités d'inconnues. L'étude montre que les quatre infinités d'équations permettant de résoudre



un tel système peuvent être obtenues par le raccord de E_z, ZH_z, E_x ou ZH_y, E_y ou ZH_x. Ce raccord se fait en identifiant les composantes des champs dans le guide et dans la corrugation pour $x = a/2$, limite commune des deux domaines, pour toute valeur de z comprise entre o et d; et, d'autre

part, en ce qui concerne les composantes des champs dans le guide, en satisfaisant les conditions aux limites sur les parois métalliques pour $x = a/2$ et pour toute valeur de z comprise entre d et D.

Équation de la dispersion. — Le calcul permet ainsi d'obtenir l'équation de la dispersion, reliant la vitesse de phase de l'onde à la fréquence et aux dimensions géométriques du guide, sous la forme d'un déterminant infini, composé de quatre sous-déterminants occupant chacun un quadrant :

$$|Z_{pq}| = \begin{vmatrix} Z^1_{pq} & Z^2_{pq} \\ Z^3_{pa} & Z^4_{pa} \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{avec } p \text{ et } q \geqq 0.$$

Les expressions des Z^i_{pq} sont les suivantes :

$$Z^1_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} -4q\pi\, d\nu\gamma_m^2 \quad F(m, p, q) + \delta_{pq}\gamma_p \nu\, d^3 D \quad G(p),$$

$$Z^2_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} 4\, d^2 (k^2 - \nu^2)\, \gamma_m^2\, F(m, p, q) - \delta_{pq}\xi (k^2 - \nu^2)\, d^3 D\, G(p),$$

$$Z^3_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} 4pq\pi^2 (k^2 - \gamma_m^2)\, F(m, p, q) - \delta_{pq} (k^2 - \gamma_p^2)\, d^3 D \quad G(p),$$

$$Z^4_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} -4p\pi\, d\nu\gamma_m^2 \quad F(m, p, q) + \delta_{pq}\gamma_p \nu\, d^3 D \quad G(p),$$

avec

$$F(m, p, q) = \frac{\Xi}{(\gamma_m^2 - \gamma_p^2)(\gamma_m^2 - \gamma_q^2)}\, \frac{1}{\mu_m}\, {}^{\mathrm{tg}}_{\mathrm{cotg}}\, \mu_m \frac{a}{2};$$

$$\Xi = \begin{cases} 1 - \cos\gamma_m d & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont pairs}, \\ i \sin\gamma_m d & \text{si } p \text{ est pair, } q \text{ est impair}, \\ -i \sin\gamma_m d & \text{si } p \text{ est impair, } q \text{ est pair}, \\ 1 + \cos\gamma_m d & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont impairs}, \end{cases}$$

$$\xi = \begin{cases} 2 & \text{si } p = 0; \\ 1 & \text{si } p > 0; \end{cases} \qquad \delta_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{si } q = p; \\ 0 & \text{si } q \neq p; \end{cases} \qquad G(p) = \frac{\operatorname{cotg}\mu_p \dfrac{A - a}{2}}{\mu_p}.$$

Les éléments Z^1_{pq} et Z^4_{pq} apparaissent comme des éléments de couplage entre les composantes de type T. M. et T. E.; ils ne s'annulent que si les champs ne dépendent pas de y (on obtient alors un mode T. E. pur) ou si le guide est infiniment large (guide étudié par Brillouin dans le cas où $d = D$).

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) W. Walkinshaw, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 634.
(2) C. Grosjean, *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 427.
(3) R. Combe et M. Feix, *Nuovo Cimento*, 15, 1960, p. 760.
(4) L. Brillouin, *Propagation des ondes dans les milieux périodiques*, Masson, Paris.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Les modes d'un oscillateur à couplage par les spins d'une sphère de grenat.* Note (*) de M. **Maurice Gaudaire**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le fonctionnement de l'oscillateur à spins électroniques, précédemment décrit [1], est étudié en utilisant une substance ferromagnétique comme élément de couplage : c'est une sphère de grenat ($3Y_2O_3$, $5Fe_2O_3$) de faible diamètre (0,5 mm), pour que le champ magnétique soit sensiblement uniforme dans le volume de l'échantillon; il s'agit d'un monocristal, dont la largeur de raie est de 0,5 gauss et l'aimantation à la saturation $4\pi M_0$ de 1785 gauss.

De même qu'avec une substance paramagnétique, au voisinage de la limite d'accrochage de l'oscillation, on observe une raie très fine (0,1 gauss) avec une variation de fréquence linéaire en fonction du champ magnétique extérieur; en augmentant le gain de la boucle de réaction, la largeur en champ augmente et l'on observe un minimum de fréquence [1].

La différence de phase entre l'entrée et la sortie du circuit de réaction varie rapidement avec la fréquence, à cause de la présence du tube à propagation d'ondes amplificateur et de la longueur du circuit; de ce fait, la condition d'accrochage relative à la phase est satisfaite pour plusieurs fréquences. Le signal induit par le grenat est beaucoup plus élevé que dans le cas du DPPH [environ 20 dB par rapport à l'échantillon défini dans la référence [1]] et les conditions d'accrochage, relatives au gain de la boucle de réaction peuvent être satisfaites pour des fréquences différentes de celle de l'accord de la cavité bimodale : on observe effectivement plusieurs modes d'oscillation.

2. En se limitant aux régimes stationnaires [2], on peut représenter l'ensemble de la cavité bimodale et du grenat par trois circuits résonnants, dont les deux extrêmes sont supposés être identiques et parfaitement découplés (*fig.* 1). L'élément déphaseur représente le décalage dans le temps des composantes de l'aimantation macroscopique suivant les directions orthogonales des champs magnétiques variables de chaque mode de la cavité. Q_1 et ω_1 sont relatifs aux deux modes, compte tenu des pertes dues à la présence de l'échantillon de grenat dans l'état non résonnant et du couplage aux circuits d'entrée ou de sortie; Q_2 et ω_2 correspondent au grenat et, pour une sphère : $\omega_2 = \gamma B$, γ étant le rapport gyromagnétique et B le champ magnétique continu. Le coefficient de couplage [3] est

$$k^2 = 2\frac{\omega_M}{\omega_1}\frac{I_f}{I_c} = \frac{M^2}{L_1 L_2}, \tag{1}$$

avec $\omega_M = \gamma 4\pi M_0$ pulsation correspondant à l'aimantation à la saturation, M, L_1 et L_2 étant définis sur la figure 1 ; I_f et I_c représentent des

intégrales portant respectivement sur les volumes de l'échantillon et de la cavité et correspondent à l'énergie électromagnétique emmagasinée.

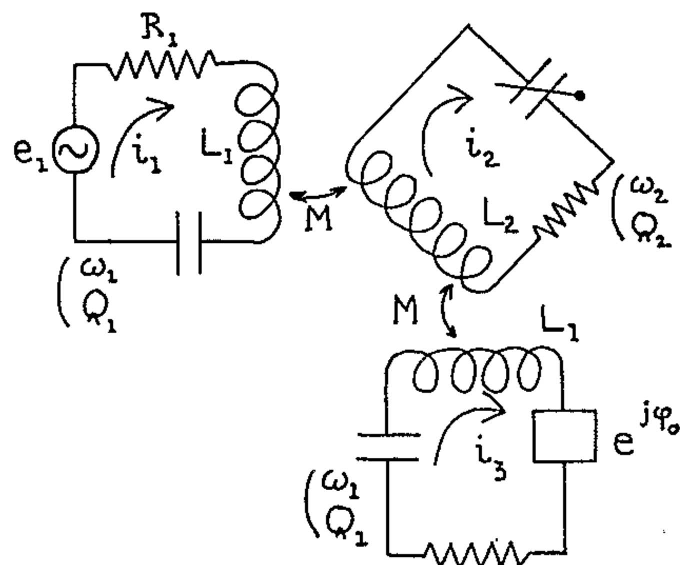
En supposant que les pulsations mesurées ω et la valeur de ω_2 restent au voisinage de ω_1, on obtient, au facteur de phase φ_0 près, supposé constant :

$$(2) \qquad \frac{i_3}{e_1} = \frac{-k^2}{R_1(1+2jQ_1\delta_1)\left[k^2+\left(\frac{1}{Q_1}+2j\delta_1\right)\left(\frac{1}{2Q}+2j\delta_1-2jx\right)\right]},$$

avec

$$\delta_1 = \frac{\omega-\omega_1}{\omega_1} \quad \text{et} \quad x = \frac{B-B_0}{B_0},$$

la valeur B_0 correspondant à l'égalité des fréquences de résonance des circuits associés à chaque mode de la cavité et au grenat. Avec les



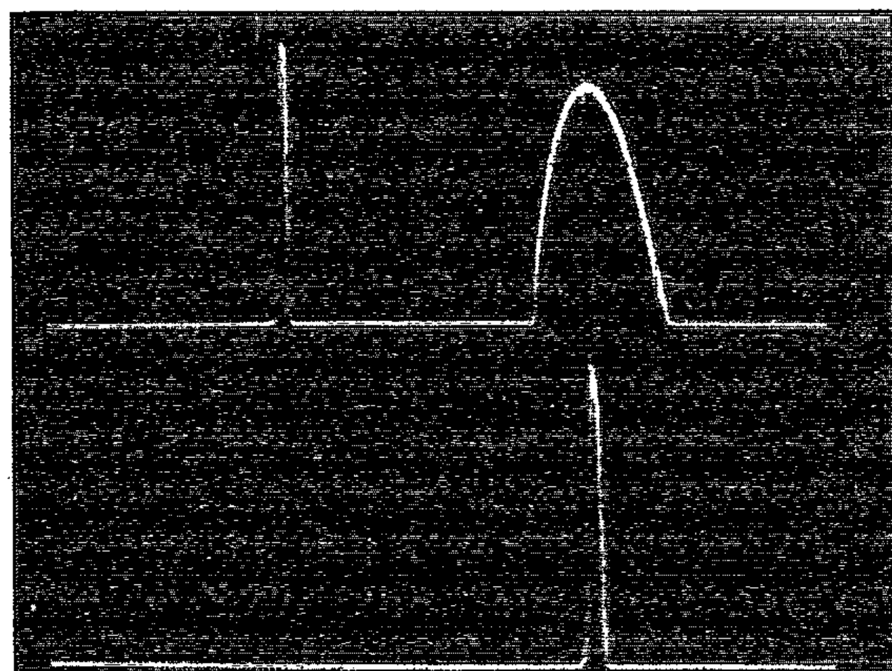


Fig. 1. Fig. 4.

Fig. 4. — Niveau d'oscillation en fonction du champ magnétique continu. (4 carreaux correspondent à 10 gauss.)
Courbe inférieure : gain G_0.
Courbe supérieure : gain $G_0 + 5$ dB.

éléments utilisés, on a pour la qualité du grenat : $Q_2 = 6\,000 \simeq 85\,Q_1$ et $k = 2{,}5.10^{-3} \simeq 2{,}5\,k_0$, k_0 correspondant au couplage critique entre les circuits 1 et 2. La grande différence des qualités des circuits oscillants et le couplage élevé font que, pratiquement, la courbe du module de i_3/e_1 en fonction de la fréquence, à champ B constant, ne présente que deux valeurs maximales, pour les fréquences

$$(3) \qquad f \simeq \frac{1}{2}\left[f_1+f_2 \pm \sqrt{(f_1-f_2)^2+k^2f_1^2}\right]$$

correspondant au couplage entre les seuls circuits 1 et 2 ou 2 et 3. Ces valeurs sont effectivement mesurées en observant la puissance transmise et réfléchie par la cavité, en boucle ouverte, et sont en accord avec

les courbes théoriques tracées en calculant k à partir de (1) (*fig.* 2). Toutefois au voisinage immédiat de B_0, on observe, les trois maximums que possède toute admittance de la forme (2).

3. La condition d'accrochage de l'oscillateur, relative à la phase, sera

$$\arg\frac{i_3}{e_1} + \varphi_0 + \psi = 2n\pi, \tag{4}$$

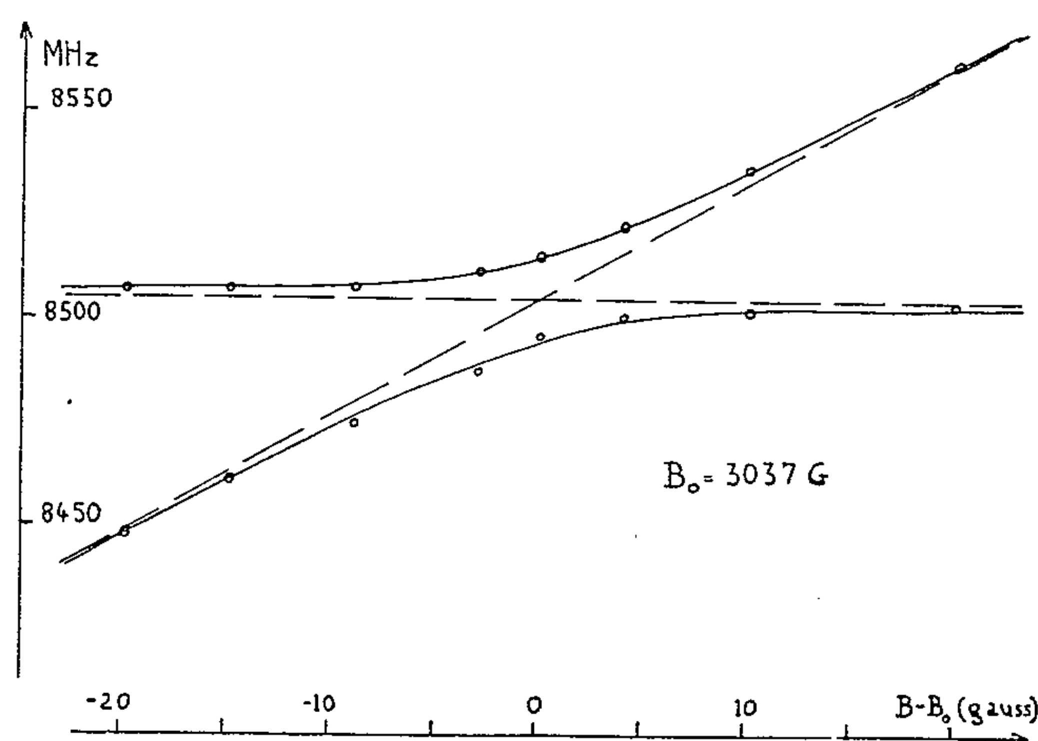


Fig. 2.

n étant entier et ψ correspondant à la différence de phase entre la tension e_1 fournie à la sortie du circuit de réaction et le courant i_3 à l'entrée. Au voisinage de la fréquence de résonance de la cavité, une mesure relative de phase fournit

$$\psi - \psi_0 = 0{,}38 f, \tag{5}$$

les phases étant mesurées en radians et la fréquence en MHz.

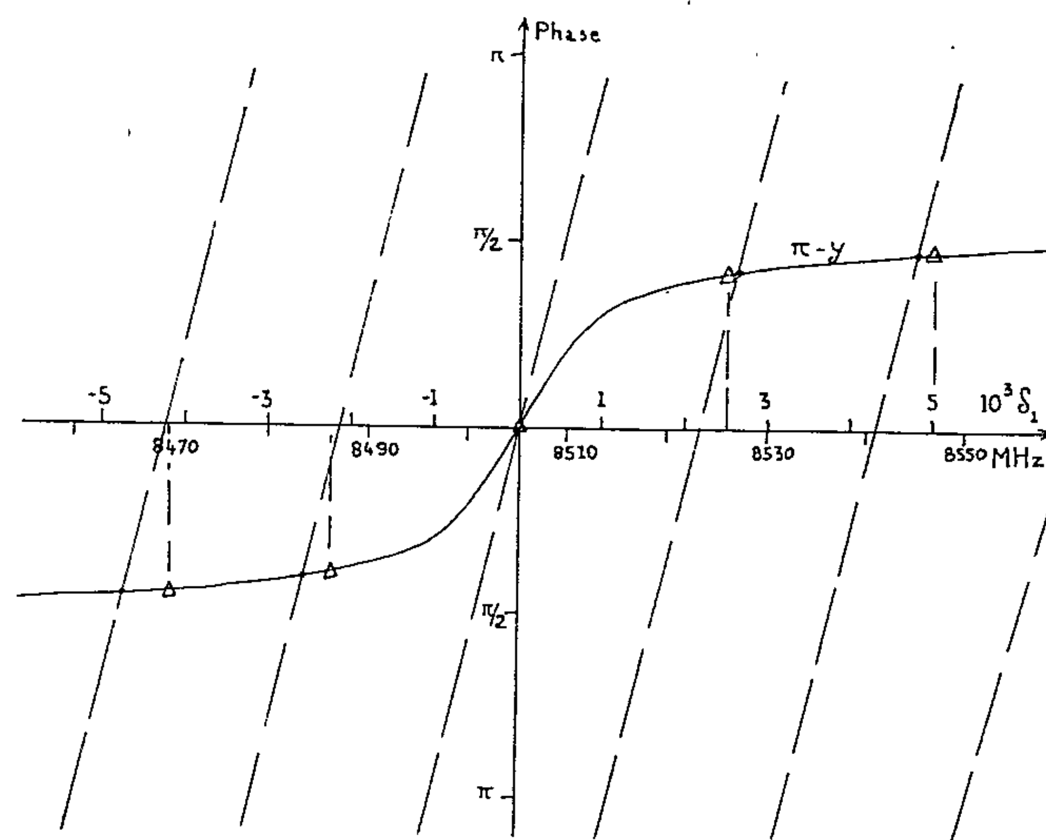


Fig. 3.

Juste à la limite de l'accrochage, la fréquence d'oscillation mesurée est reliée au champ magnétique continu par la relation

(6) $$\omega = \gamma B \quad \text{soit} \quad \delta_1 = x.$$

Cette condition, jointe à (4) permet alors de déterminer les fréquences d'oscillations possibles. Dans le réseau des courbes représentant arg (i_3/e_1) en fonction de δ_1, déduites de (2) et graduées en valeurs de x, c'est-à-dire du champ magnétique continu B, les points vérifiant (6) appartiennent, en première approximation, à la courbe

(7) $$y = \pi - \text{arc tg}(2Q_1\delta_1).$$

A cause de la valeur élevée du rapport Q_2/Q_1, le second facteur du dénominateur de (3) a, en effet, une phase nulle. On vérifie cette théorie de la manière suivante : on translate le réseau de droites (5) jusqu'à ce que les intersections avec la courbe y se rapprochent au mieux des points représentant les fréquences mesurées, à la limite d'accrochage ; on vérifie alors qu'on obtient un très bon accord entre la position des points théoriques et expérimentaux; on peut ainsi calculer la quantité $(\varphi_0 + \psi_0)$. A chacun de ces points correspond une fréquence f et une valeur du champ magnétique B donnée par (6); pour ces valeurs particulières, la valeur du module de i_3/e_1 détermine le gain critique nécessaire à l'accrochage des oscillations. Pour des valeurs de $|\delta_1|$ supérieures à 6.10^{-3}, le gain dépasse les possibilités du tube amplificateur et aucune oscillation n'est observée.

4. A la limite de l'accrochage, le gain ayant sa valeur critique, l'oscillation se produit en réglant le déphaseur, inséré dans le circuit de réaction, à une valeur bien déterminée. En augmentant le gain, cette valeur est de moins en moins critique et il existe un intervalle de phase à l'intérieur duquel l'accrochage est possible. Pour une même position du déphaseur, on peut ainsi obtenir plusieurs modes d'oscillation (*fig.* 4); corrélativement, cette croissance du gain augmente la largeur en champ de la raie d'oscillation.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) P. GRIVET et M. GAUDAIRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4666.

(2) G. BONNET, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 73.

(3) A. L. MIKAYELYAN, V. YA. ANTON'YANTS et YU. G. TURKOV, *Radiotekhnika i electronika*, 6, 1961, p. 1184.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Sur le diagramme amplitude-phase en théorie dynamique de diffraction des électrons.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La considération des deux types d'ondes dans le cristal, de leur interférence, et la construction du diagramme amplitude-phase permet de retrouver aisément les principaux résultats classiques de la théorie dynamique.

La théorie dynamique de diffraction des électrons, à l'approximation de Bethe [1] (deux seuls rayons forts), conduit à l'équation séculaire

$$(1)\qquad \begin{vmatrix} K^2 - k_0^2 & v_g \\ v_g & K^2 - k_g^2 \end{vmatrix} = 0,$$

les notations ont leur signification habituelle :

$$(2)\qquad \begin{cases} K^2 = \dfrac{\hbar^2}{2m}E, \qquad K = \dfrac{2\pi}{\lambda}; \\ \dfrac{2m}{\hbar^2}V = v_0 + \Sigma'_g v_g e^{2i\pi(\vec{g}.\vec{r})}, \end{cases}$$

E est l'énergie totale des électrons incidents; K est le vecteur d'onde incidente dans le vide; k_0, le vecteur d'onde primaire dans le cristal; $k_g = k_0 + 2\pi g$, le vecteur d'onde diffractée; v_0 représente le potentiel moyen à l'intérieur du cristal, à une constante près; r et g sont les vecteurs des réseaux direct et réciproque.

Pour plus de simplicité sans nuire à la généralité de la méthode, nous avons omis les termes dynamiques complémentaires des coefficients v_g de Fourier et provenant des ondes plus faibles autres que les deux ondes considérées.

Pour une valeur déterminée de l'énergie E (donc de K^2), l'équation (1) est du second degré en k_0 (ou en k_g); elle a en général deux racines distinctes; à chaque racine, correspond un type de champ d'ondes, le type 1 avec $(k_0^{(1)}, k_g^{(1)})$ et le type 2 avec $(k_0^{(2)}, k_g^{(2)})$. C'est précisément l'interférence entre ces deux types d'ondes qui produit les franges en microscopie électronique par transmission et qui s'exprime par la solution pendulaire bien connue.

En effet, si l'on résoud (1) par rapport à K^2, on obtient

$$(3)\qquad \frac{\hbar^2}{m}E = k_g^2 + k_0^2 \pm \sqrt{4v_g^2 + (k_g^2 - k_0^2)^2}.$$

La condition exacte de Bragg $k_g = k_0$ signifie que l'extrémité du vecteur d'onde diffractée se trouve sur la sphère d'Ewald; mais, en général, k_0 diffère de k_g et l'on peut calculer la quantité $(k_g^2 - k_0^2)$ en fonction de la déviation $\Delta\theta$ de l'angle θ de Bragg, soit

$$(4)\qquad k_g^2 - k_0^2 = 2K^2.\Delta\theta \sin 2\theta.$$

Le type d'onde 1 correspond dans (3) à la racine positive et le type 2, à la racine négative; soit Δk la différence des vecteurs d'ondes

$$\Delta k = k_0^{(1)} - k_0^{(2)} \# k_g^{(1)} - k_g^{(2)};$$

(3) donne immédiatement

(5) $$\Delta k = \frac{2\pi}{t_0}\sqrt{1+x^2},$$

avec $x = (\Delta\theta \sin 2\theta)/(\varphi_g/K^2)$ d'après (4) et $t_0 = 2\pi K/\varphi_g$ appelé « distance d'extinction ». On peut alors procéder comme en théorie cinématique ([2])

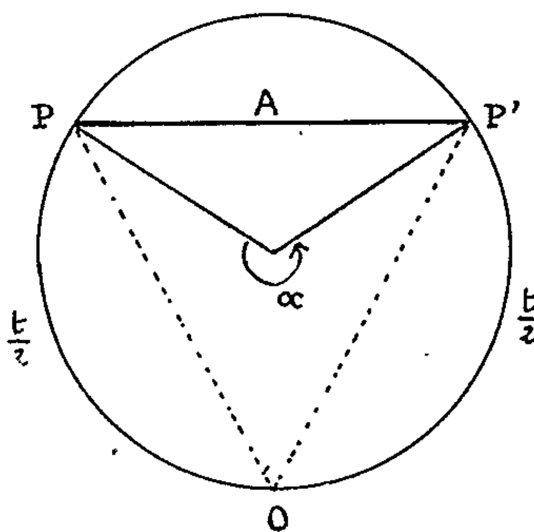


Diagramme amplitude-phase.

pour construire le diagramme amplitude-phase : quand le faisceau d'électrons traverse toute l'épaisseur t du cristal, la différence totale de phase est

(6) $$\alpha = \Delta k . t = 2\pi \frac{t}{t_0}\sqrt{1+x^2}.$$

Le diagramme amplitude-phase est un cercle (*fig.* ci-contre) dont t est l'arc capable d'un angle au centre α; le rayon de ce cercle est donc

(7) $$R = \frac{t_0}{2\pi\sqrt{1+x^2}}.$$

L'amplitude A de l'onde diffractée est représentée par la corde PP′ joignant les extrémités de l'arc t, soit

(8) $$A = \frac{t_0}{\pi} \frac{\sin\left(\pi \frac{t}{t_0}\sqrt{1+x^2}\right)}{\sqrt{1+x^2}}.$$

En posant $\sqrt{1+x^2} = \xi$, $\xi = t_0 \bar{s}$, et en prenant le carré de l'amplitude, on obtient pour l'intensité de l'onde diffractée l'expression

(9) $$I_d = \frac{\sin^2(\pi t \bar{s})}{(\pi \bar{s})^2}$$

dont l'analogie avec la fonction d'interférence en théorie cinématique est évidente. La correspondance entre les deux théories se traduit par la

relation $x = t_0 s$ [(3), (4)], s (différent de $\bar{s}$) est la distance à la sphère d'Ewald d'un point du réseau réciproque situé dans le voisinage de cette sphère. Le diagramme amplitude-phase peut servir à interpréter géométriquement les défauts dans les cristaux (4).

Quand la condition exacte de Bragg est satisfaite, $x = 0$, le diagramme amplitude-phase est toujours un cercle, l'amplitude maximale est t_0/π. Pour que cette amplitude tende vers 1, il faut faire $t_0 \rightarrow \infty$; alors, le rayon du cercle tend aussi vers l'infini comme en théorie cinématique, ce qui montre que cette dernière théorie ne concerne que des échantillons idéalement minces. En réalité, la distance d'extinction t_0 reste toujours finie; ce fait se retrouve dans la construction géométrique de la surface de dispersion de Kato (5) : en notant que $t_0 = 2\pi/\Delta k_0$, le cas dynamique correspond à la distance Δk_0, qui n'est jamais nulle, des sommets de l'hyperbole, alors que dans le cas cinématique, $\Delta k_0 = 0$ est à l'intersection des asymptotes. Il n'y a pas de limites bien définies et continues au passage des deux théories.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) H. Bethe, *Ann. Phys.*, 87, 1928, p. 55.

(2) Thomas Gareth, *Transmission electron microscopie of metals*, J. Wiley, New York, London, 1962, p. 35 et 227.

(3) M. J. Whelan et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 2, n° 21, 1957, p. 1121-1303.

(4) P. B. Hirsch, A. Howie et M. J. Whelan, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 252, 1960, p. 499-529.

(5) Norio Kato, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, n° 4, 1952, p. 397.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Mesure de la vitesse ascensionnelle d'un flotteur.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Jacques Roux**, transmise par M. Léopold Escande.

Principe de fonctionnement d'un « transducteur » photoélectrique adopté pour la mesure de la vitesse ascensionnelle d'un plan d'eau, dans un réservoir vertical, à section constante, placé à l'aval d'un « modèle réduit » représentant une tranche de terrain poreux, dont on étudie la loi de variation du débit qui le traverse, en fonction de certains paramètres.

On sait que les forces d'entraînement mises en jeu pour mettre en mouvement un flotteur (14) équilibré par un contrepoids (15), sont très faibles et parfois inférieures aux frottements de certains dispositifs mécaniques d'enregistrement de niveau (*fig.* 1 A).

Par ailleurs, si l'on désire suivre avec le maximum de précision les variations de la vitesse (et non pas seulement du niveau) d'un plan d'eau, il faut que le flotteur suive ce dernier aussi fidèlement que possible. L'enfoncement et le déjaugeage doivent être réduits au minimum.

Pour ces raisons, on a pensé utiliser un transducteur photoélectrique (*fig.* 1 B), sans contact matériel. De plus, pour avoir les vitesses ascensionnelles et non pas la position du niveau, on a « quantifié » le faisceau collimaté d'une source lumineuse (10) frappant une cellule photoélectrique du type photodiode (11) (*fig.* 1 A).

La fréquence des impulsions de courant, délivrées par la cellule, est directement liée à la vitesse tangentielle V_T de l'anneau « découpeur » (9) (*fig.* 1 A) dont le mouvement est asservi sans glissement, à celui du flotteur (14) de telle sorte que :

$$V_T = k V_F$$

(k étant le gain mécanique du système).

La vitesse V_F du flotteur est transmise à l'anneau transparent (5) par un ruban (13) s'enroulant autour de l'axe (7) et les roues dentées (6) et (8). L'anneau « strié » comporte cinq bandes noires par millimètre et autant de bandes transparentes de même largeur, à savoir : 1/10 mm.

Le circuit de mise en forme et intégration, comporte un amplificateur, (2) un « uniformisateur » (Trigger de Schmitt) (3), un différentiateur (4) qui commande l'ouverture d'une « porte » (5) (monovibrateur) dont les signaux rectangulaires ont une amplitude et une largeur constantes. L'intégration du signal se fait dans l'appareil de mesure à cadre mobile (6) dont la valeur moyenne du courant, qui le traverse, est proportionnelle à la fréquence de récurrence F (*fig.* 1 B).

Le débit liquide maximal observé est $Q = 50\ \text{cm}^3/\text{s}$. Les trois réservoirs verticaux utilisés ont les sections

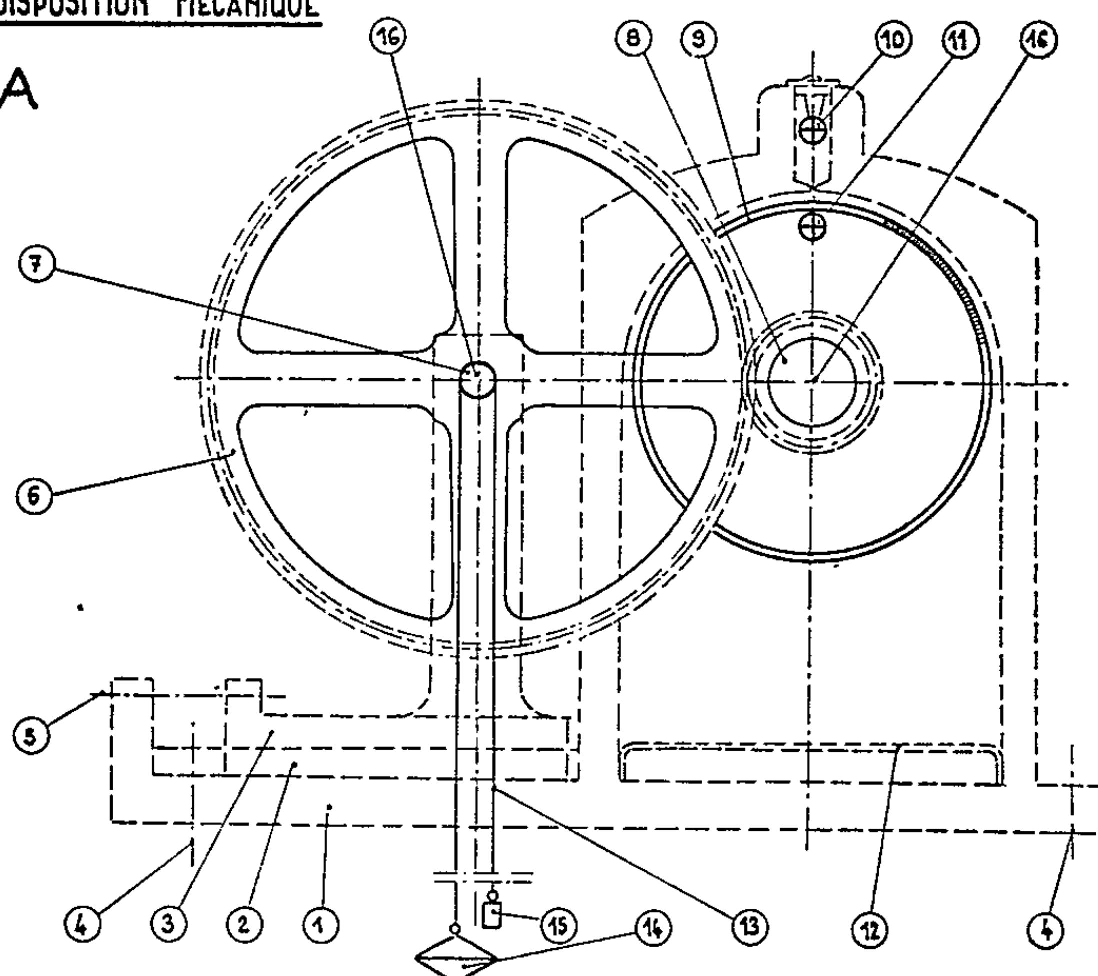
$$S_1 = 1430\ \text{cm}^2, \qquad S_2 = 700\ \text{cm}^2, \qquad S_3 = 400\ \text{cm}^2;$$

les vitesses sont

$$V_1 = \frac{Q}{S_1}, \qquad V_2 = \frac{Q}{S_2}, \qquad V_3 = \frac{Q}{S_3};$$

le facteur : $k = 40$.

Le signal rectangulaire fourni par la « porte » (5) a une amplitude constante $E = 6$ V. Sa largeur a été déterminée en fonction de la vitesse



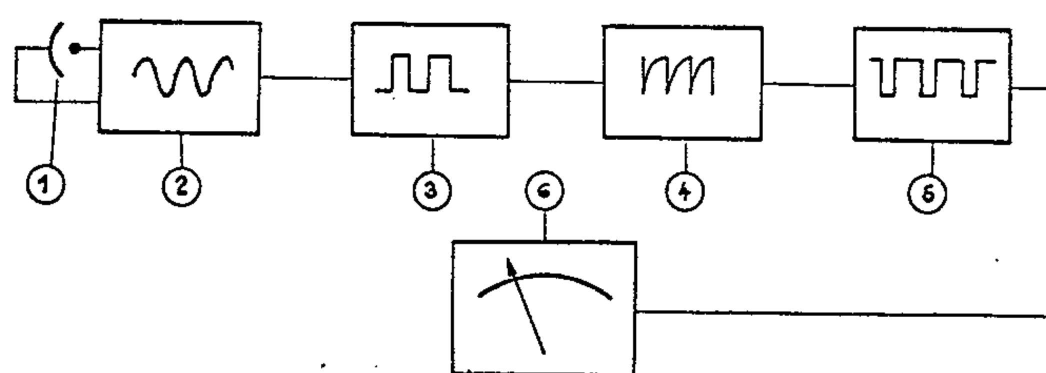


Fig. 1.

tangentielle de l'anneau « modulateur ». La plus grande sensibilité correspond ainsi à

$$V_1 = \frac{50}{1430} = 0,035 \text{ cm/s} \qquad \text{et} \qquad V_{T_1} = 0,035 \times 40 = 1,4 \text{ cm/s}.$$

La fréquence de récurrence étant alors

$$F_1 = V_{T_1} \times 5 \times 10 = 1,4 \times 50 = 70 \text{ Hz},$$

on aura de même

$$F_2 = 143 \text{ Hz} \qquad \text{et} \qquad F_3 = 250 \text{ Hz}.$$

La largeur τ du signal permettant de couvrir les trois sensibilités a été définie comme suit :

On a adopté tout d'abord un coefficient de « remplissage » pour l'unité de temps, égal à 83 %, pour F_3, d'où

$$\tau = \frac{1}{F_3}\,\frac{83}{100} = \frac{1}{250}\,\frac{83}{100} = 3{,}33.10^{-3}\,\text{s}.$$

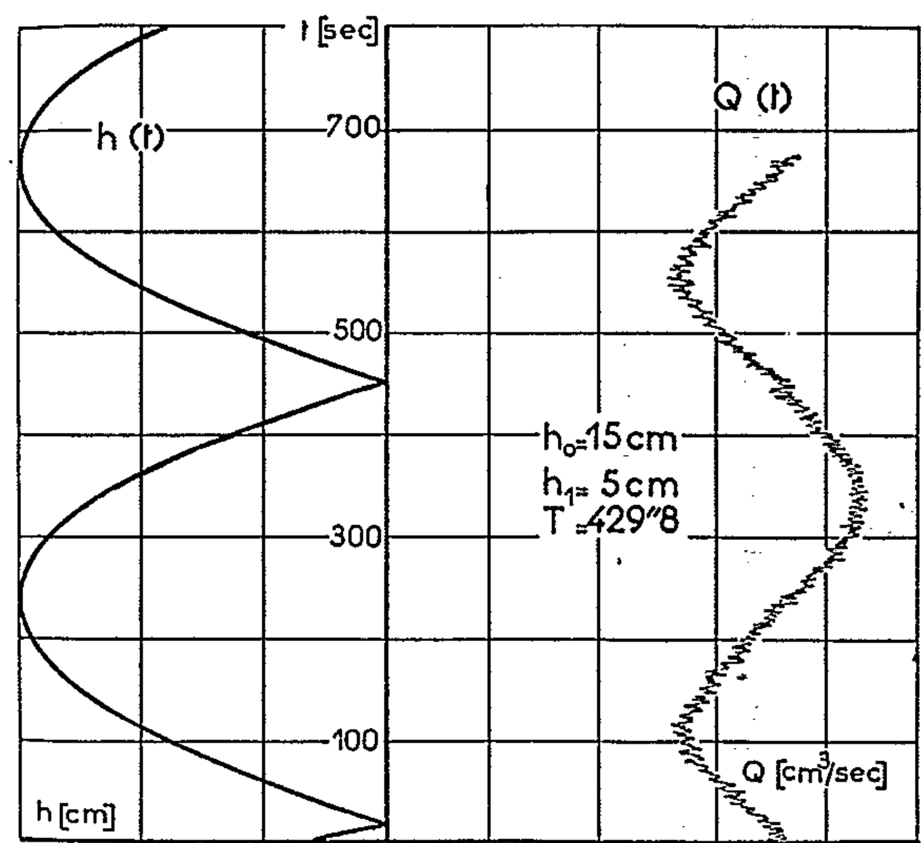


Fig. 2.

Les caractéristiques des impulsions étant alors connues et constantes, la sensibilité de l'appareil enregistreur étant également connue et compatible avec les performances de l'étage « porte », les résistances globales du circuit de mesure ont été choisies de telle sorte que la déviation totale

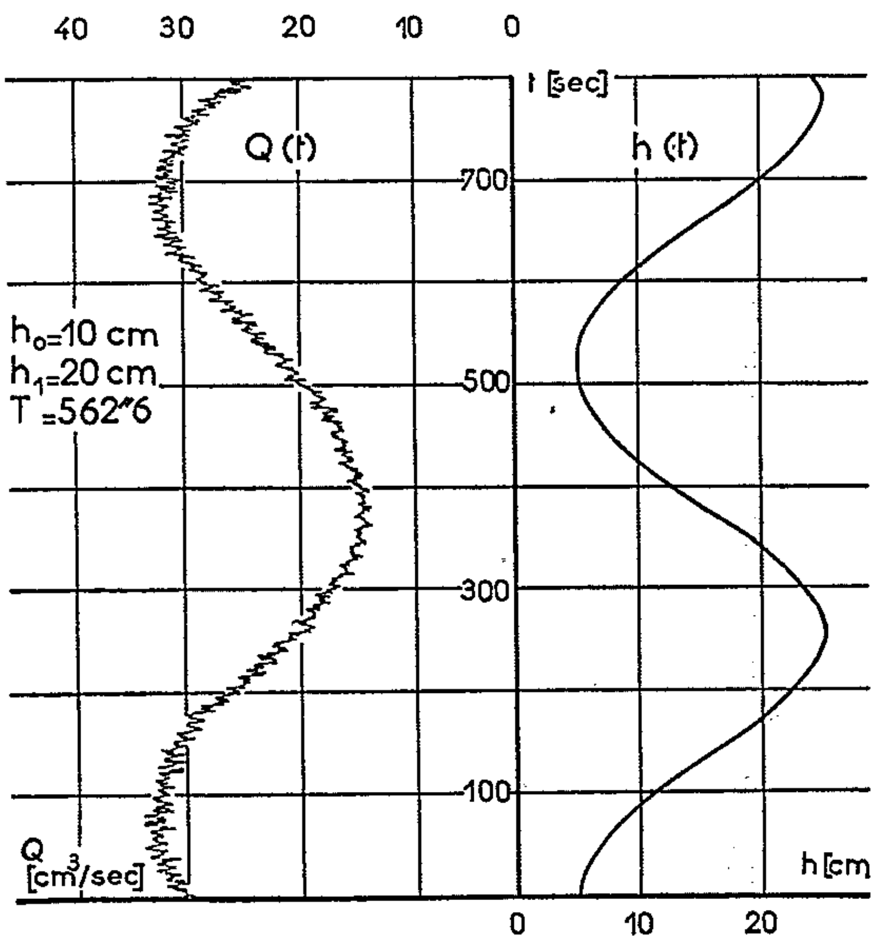


Fig. 3.

($I = 10\,mA$) corresponde aux trois fréquences F_1, F_2, F_3 donnant ainsi trois sensibilités de vitesse liées aux trois sections S_1, S_2, S_3 des trois cuves. L'expression suivante permet de définir les résistances :

$$\frac{E}{I} F \tau = r.$$

Le dispositif décrit plus haut a été utilisé pour la mesure du débit dans un massif poreux (modèle réduit) dont on a cherché à déterminer la loi du débit, en fonction du mouvement d'une vanne, contrôlant le modèle, et dont la loi de déplacement est connue et imposée.

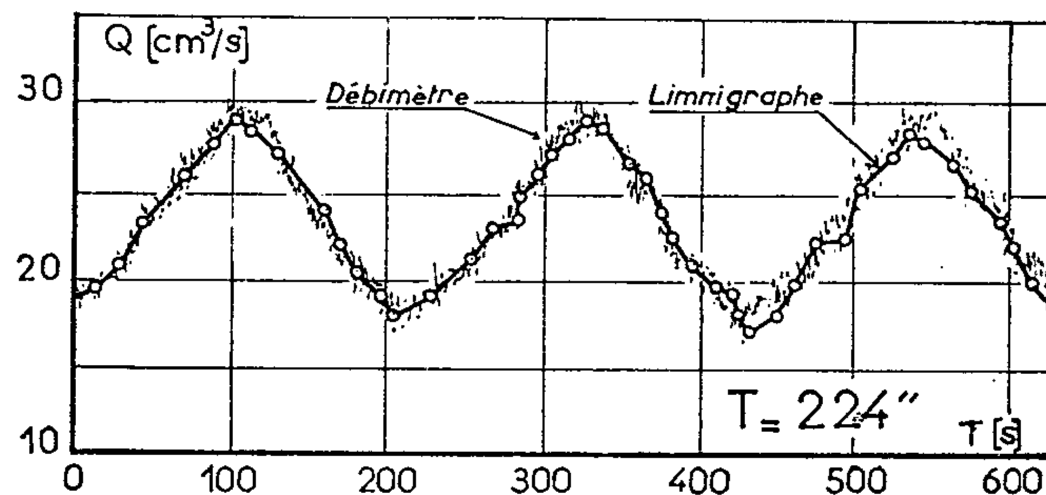


Fig. 4.

Les enregistrements obtenus (*fig.* 2 et 3) montrent que le phénomène observé est assez fidèlement traduit par l'appareil étudié.

L'enregistrement direct des vitesses évite le tracé « point par point » obtenu à partir de la détermination des tangentes sur les courbes, « enregistrées », du niveau dans les cuves. Le gain de temps est très appréciable et il semble de plus, qu'on gagne en précision, étant donné que la position d'une tangente est laissée à l'appréciation de l'opérateur (*fig.* 4).

Les perturbations visibles sur les tracés, proviennent du mouvement propre du flotteur et de l'agitation de la surface de l'eau, dus au déversement par le haut.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(*E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Influence de la dispersion sur les phénomènes d'interférences.*
Note (*) de M. **Diego Tinaut**, présentée par M. Alfred Kastler.

Si les deux faisceaux d'un interféromètre traversent deux milieux de dispersions différentes, les teintes observées sont très différentes des teintes de l'échelle de Newton. Ce travail a pour but de repérer les teintes en fonction des différences de dispersion et de faciliter les mesures interférentielles. En particulier, il pourra être utile pour lever l'indétermination sur la partie entière de l'ordre d'interférence.

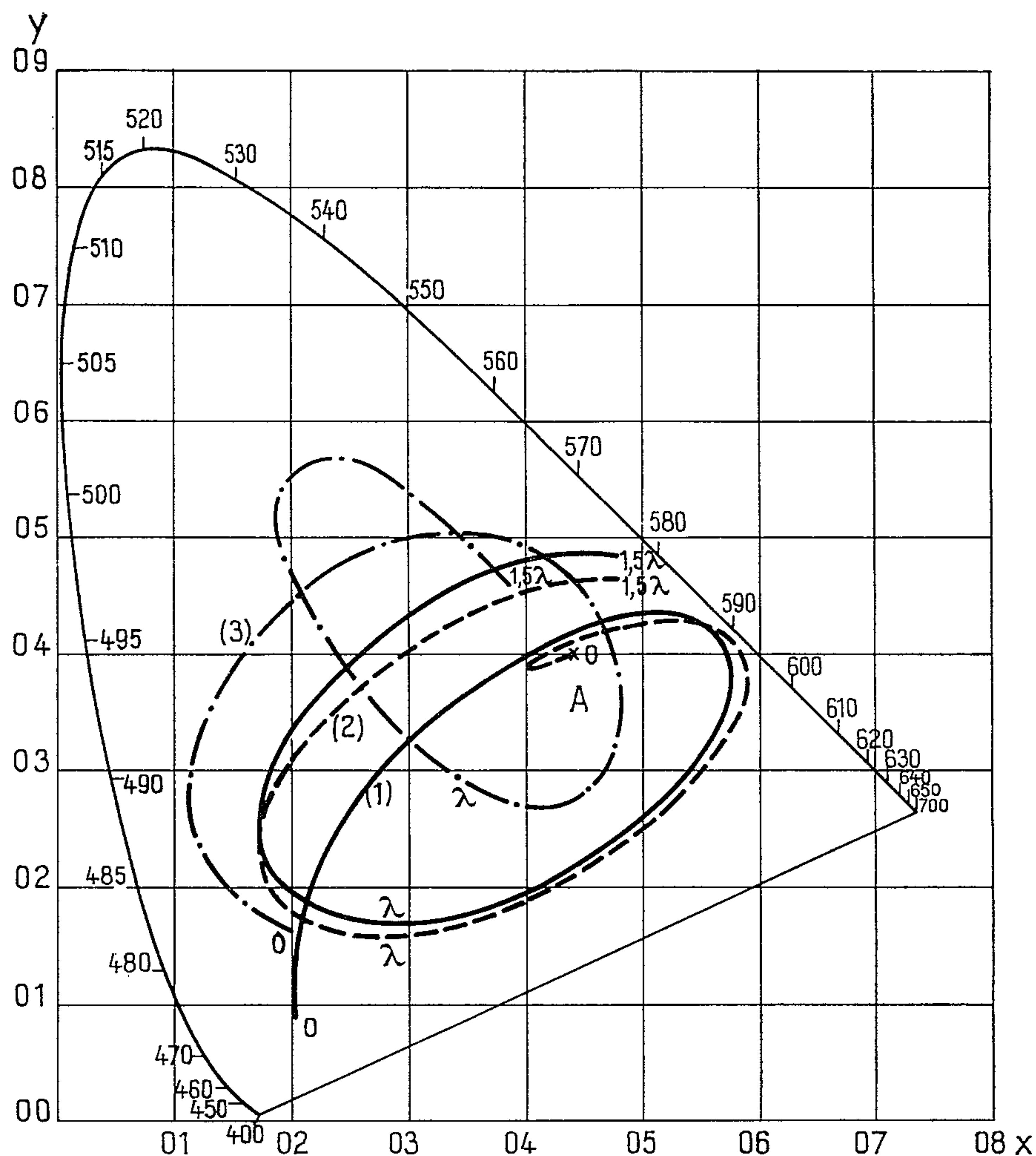
Lorsqu'on fait une mesure de différence de marche à l'aide d'un appareil interférentiel on emploie généralement la lumière blanche pour lever l'indétermination sur la partie entière de l'ordre d'interférence. En lumière monochromatique, en effet, on mesure avec précision une fraction de l'intervalle qui sépare deux franges, mais on ne peut savoir si la valeur ainsi mesurée représente la valeur réelle de la différence de marche ou s'il faut lui ajouter un nombre entier d'intervalles de franges. C'est ce nombre entier qu'on peut déterminer en observant les phénomènes en lumière blanche. La mesure consiste alors à repérer le déplacement de la frange noire correspondant à la différence de marche nulle, lorsque l'objet à mesurer se trouve dans l'interféromètre, puis lorsqu'il est enlevé. Malheureusement dans beaucoup de cas la dispersion introduite par l'objet change complètement l'aspect des teintes et il n'y a plus de frange noire car il n'y a plus de position dans le champ d'observation où la différence de marche peut être nulle à la fois pour toutes les longueurs d'onde. Il faut noter que ce qui importe est non pas la dispersion de l'objet lui-même, mais la différence entre les dispersions de l'objet et du milieu dans lequel passe le faisceau de référence. Par exemple, dans l'interféromètre de Michelson, si la compensatrice n'est pas parfaitement parallèle à la séparatrice, tout se passe comme si l'on introduisait une petite lame de verre sur l'un des faisceaux d'un interféromètre de Michelson parfaitement réglé. La différence entre les dispersions de cette lame et de l'air change les teintes de l'échelle de Newton. Nous avons étudié ces teintes pour différentes dispersions et nous les avons représentées dans le triangle des couleurs X, Y, Z et dans le sytème U, V, W.

Le repérage de ces couleurs permet de reconnaître les aspects principaux observés et notamment de déterminer le point du champ où l'on a une différence de marche nulle pour une longueur d'onde déterminée. Il est alors possible de lever immédiatement l'indétermination sur la partie entière de l'ordre d'interférence. Ce travail trouvera une application dans toutes les mesures interférentielles où la dispersion intervient, et notamment en microscopie interférentielle.

Nous donnons à titre d'exemple trois courbes dans le triangle des couleurs X, Y, Z. Les calculs ont été faits en prenant la répartition spectrale de la source A des colorimétristes. La courbe en trait continu (1) représente

les couleurs d'interférences à centre noir sans l'influence de la dispersion (Y. Legrand). Les courbes en trait discontinu (2) et (3) représentent les couleurs d'interférences lorsque la dispersion intervient.

Ces courbes ont été calculées pour des lames d'épaisseurs équivalentes $e = 8\ \mu$ (2) et $e = 58\ \mu$ (3) et d'indice 1,551 pour la longueur d'onde jaune de sodium avec une dispersion $\nu = 63$. Les points O donnent la couleur



correspondant à $\delta = 0$ (différence de marche nulle) pour $0{,}565\ \mu$. Les autres points des courbes donnent les couleurs lorsque la différence de marche δ (exprimée en longueurs d'onde $0{,}565\ \mu$), augmente. Ces teintes décrivent donc l'aspect des franges en lumière blanche lorsqu'on s'écarte de la position $\delta = 0$ pour $\lambda = 0{,}565$.

L'ensemble des calculs porte sur des différences de dispersions qui permettent d'interpréter les cas rencontrés dans la pratique. Ces calculs conduisent à établir quelques échelles de teintes à l'aide desquelles les identifications sont très faciles.

(*Institut d'Optique, Paris.*)

OPTIQUE. — *Interféromètre utilisable pour la compression d'impulsions lumineuses modulées en fréquence.* Note (*) de MM. **François Gires** et **Pierre Tournois**, présentée par M. Maurice Ponte.

Au prix d'une certaine complexité expérimentale, il est possible d'émettre des impulsions laser modulées en fréquence. Si la loi de modulation est convenable, de telles impulsions sont compressibles et l'on peut espérer obtenir des puissances lumineuses largement supérieures à celles produites par les lasers déclenchés.

Une onde non monochromatique est profondément perturbée en passant à travers une structure dispersive. Si les caractéristiques de cette structure sont parfaitement adaptées à la modulation en fréquence de l'onde incidente, celle-ci se présente à la sortie sous la forme d'une impulsion brève dont la puissance crête a été beaucoup augmentée. Cette technique, dite de compression d'impulsion est maintenant couramment utilisée dans les radars (rapport de la durée de l'impulsion avant et après la compression pouvant atteindre 1000). Par raison de simplification et aussi pour des raisons annexes (possibilité de translation de fréquence produite par exemple par l'effet Döppler), on choisit une loi de modulation en fréquence linéaire, le signal se présentant sous la forme d'un créneau de durée T modulé linéairement en fréquence avec une excursion totale ΔF. Il est théoriquement possible de réduire la durée de ce créneau dans le rapport $T\Delta F$.

De nombreuses structures dispersives, formées ou non d'un ensemble de cellules déphasantes, ont été proposées et utilisées ([1]). L'interféromètre décrit ici est bien adapté au domaine des fréquences optiques, mais pourrait sans peine être étendu à tout autre type d'onde.

Envisageons une lame diélectrique à faces planes et parallèles d'épaisseur e d'indice n plongée dans un milieu d'indice n' (*fig.* 1). Une face de cette lame est rendue parfaitement réfléchissante. Un faisceau de lumière d'amplitude unité tombant sur l'autre face s'y réfléchit et se réfracte sous l'angle θ. Cette onde réfractée subit à l'intérieur de la lame une série de réflexions partielles d'amplitudes décroissantes. Les ondes issues de ces réflexions fusionnent pour donner une onde d'amplitude

$$\psi\, e^{i\omega t} = \frac{-r + e^{i\omega t_0}}{1 - r\, e^{-i\omega t_0}}\, e^{i\omega t},$$

$e^{i\omega t}$ étant l'amplitude de l'onde incidente, t_0 une constante égale à $(2en\cos\theta)/C$ (C, vitesse de la lumière), r le coefficient de réflexion pour l'amplitude du dioptre plan.

Le module de ψ est évidemment unité, son déphasage φ par rapport à l'onde incidente est donné par

$$tg\,\varphi = \frac{(1 - r^2)\sin\omega t_0}{2r - (1 + r^2)\cos\omega t_0}.$$

Le temps de retard de groupe de l'onde ψ par rapport à l'onde incidente défini par $t_R = -d\varphi/d\omega$ s'écrit

$$t_R = \frac{t_0(1-r^2)}{(1+r^2)-2r\cos\omega t_0} = t_0\frac{1+r}{1-r}\,\frac{1}{1+\dfrac{4r}{(1-r)^2}\sin^2\dfrac{\omega t_0}{2}}.$$

Ce temps de retard est maximal et égal à : $t_0(1+r)/(1-r)$ pour chacune des fréquences de résonance de la cavité formée par la lame (*fig.* 2). Il varie à peu près linéairement avec ωt_0 dans un large domaine autour d'un point d'inflexion : c'est ce domaine qu'il faut utiliser au mieux, puisque nous avons choisi une loi de fréquence linéaire.

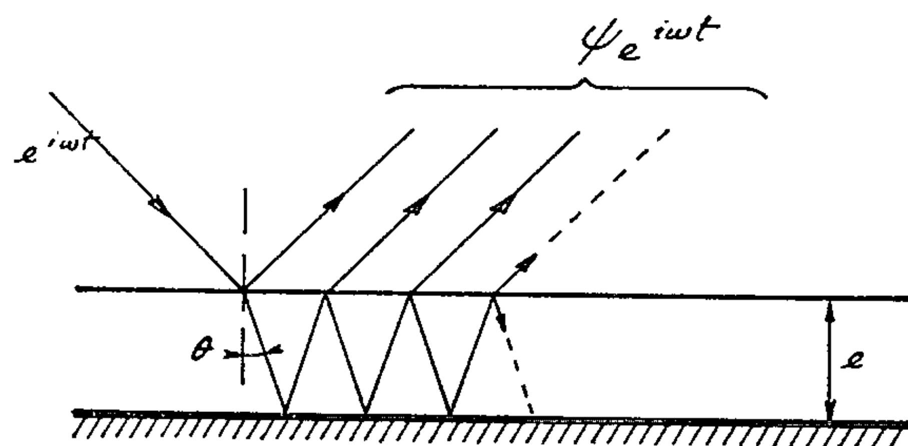


Fig. 1. — L'onde incidente d'amplitude $e^{i\omega t}$ subit, sur la lame à face parallèle, une série de réflexions partielles. L'ensemble de ces ondes partielles constitue une onde d'amplitude de $\psi\, e^{i\omega t}$.

L'impulsion a une durée T, une excursion de fréquence ΔF centrée autour de la fréquence F. L'interféromètre sera déterminé par son épaisseur e et le pouvoir réflecteur r. Il faut alors évaluer quel écart δt_R par rapport à la tangente au point d'inflexion, il est possible de tolérer sans diminuer notablement la hauteur de l'impulsion comprimée. On peut démontrer [2] que cette condition est remplie si

$$\frac{\delta t_R}{\Delta t_R} \leq \frac{1}{T\,\Delta F},$$

Δt_R étant la variation du temps de retard entre les fréquences extrêmes de la bande ΔF. Suivant les caractéristiques de l'impulsion, il sera possible d'utiliser une portion plus ou moins grande de la courbe t_R, un coup d'œil sur un abaque suffisant pour choisir le pouvoir réflecteur r assurant le plus grand produit $\Delta t_R\,\Delta F$. Au bout de

$$N = \frac{T}{\Delta t_R}$$

passages de la lumière à travers l'interféromètre, l'impulsion a pris la largeur $(\Delta F)^{-1}$ au-dessous de laquelle il est impossible de la comprimer. Ces réflexions multiples peuvent être obtenues par des structures parallèles du type indiqué figure 3.

Un interféromètre du type décrit ci-dessus ne peut convenir que pour les faibles valeurs de r. Pour de plus grandes valeurs, il faut utiliser des couches multidiélectriques non absorbantes comme réflecteur partiel. L'appareil se calcule de la même manière en prenant soin d'introduire les déphasages corrects à la réflexion et à la transmission.

Il reste à indiquer qu'il existe plusieurs méthodes pour obtenir des impulsions lumineuses brèves modulées en fréquence. Certains lasers

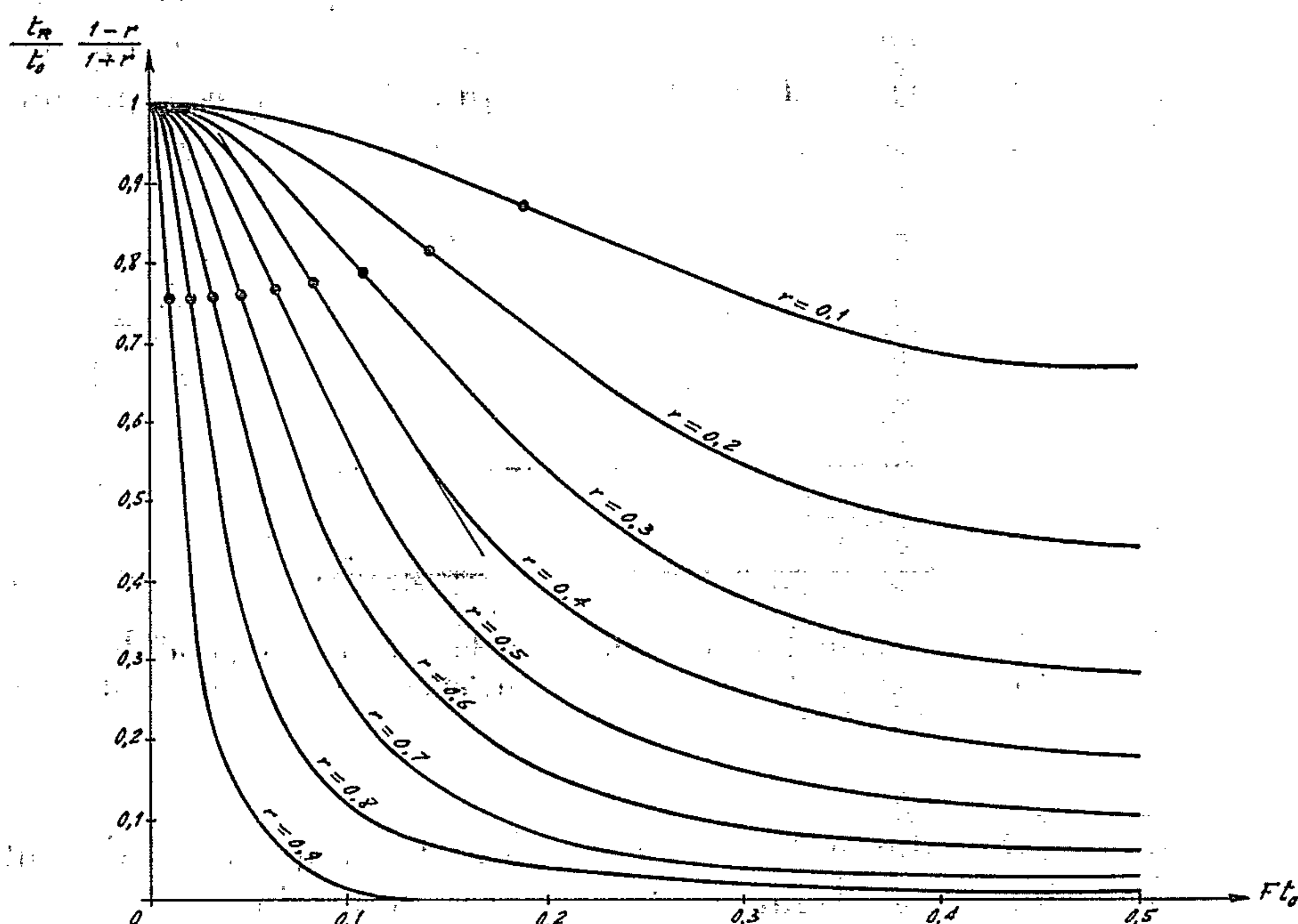


Fig. 2. — Temps de retard de groupe normalisé en fonction du produit Ft_0. Ce temps de retard est linéaire dans un certain domaine autour du point d'inflexion.

déclenchés dont la cavité optique contient des molécules électriquement anisotropes fournissent d'eux-mêmes des impulsions modulées en fréquence. Si l'on veut, et c'est indispensable, rester maître de la loi de modulation, il suffit de placer à l'intérieur ou à l'extérieur de la cavité une substance dont l'indice de réfraction soit modifiable à volonté sous l'action d'une contrainte extérieure (électrique, magnétique ou mécanique, par exemple) ([3]).

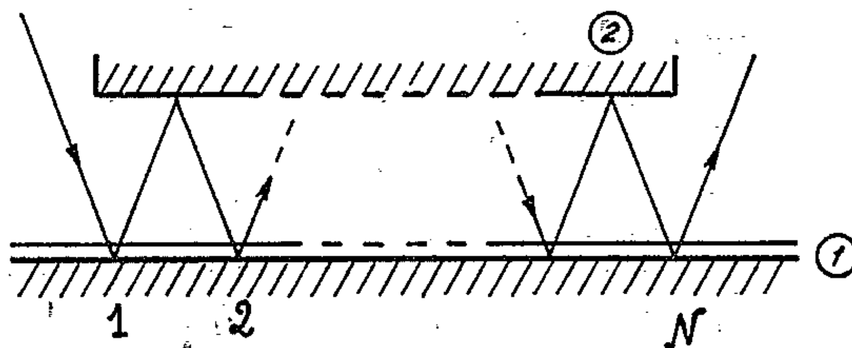


Fig. 3. — L'interféromètre 1 est surmonté d'un réflecteur 2 qui lui est parallèle. La longueur de l'ensemble fixe le nombre de réflexions N.

La compression d'impulsion laser apportera peut-être une solution au problème des très hautes puissances, puissances qu'il n'est pas aisé d'obtenir dans les matériaux laser habituels à cause de leurs multiples imperfections.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) KLAUDER et coll., *Bell Syst. Techn. J.*, 39, 1960, p. 745; MEEKER, *I. R. E. Trans.*, UE 7, 1960, p. 53.

(2) TOURNOIS (à paraître).

(3) MAYER et GIRES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2039.

(*Laboratoire de la C. S. F.,*
à Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1964.)

Note présentée le 6 avril 1964, de M. *Henri Le Gall*, Relaxation ferromagnétique étudiée par la croissance transitoire des ondes de spin excitées par pompage parallèle :

Page 3986, formule (1), *au lieu de*

$$h_{crit} = \left(\frac{\omega}{\omega_M}\right) \min_k \left(\frac{\sin^2\theta_k}{\Delta H_k}\right),$$

lire

$$h_{crit} = \left(\frac{\omega}{\omega_M}\right) \min_k \left(\frac{\Delta H_k}{\sin^2\theta_k}\right).$$



SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Relaxation nucléaire de* ^{199}Hg *sur des parois de silice fondue. Effet d'une irradiation ultra-violette.* Note (*) de MM. **Claude Cohen-Tannoudji** et **Jean Brossel**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'irradiation ultraviolette intense des parois de silice fondue de la cellule de résonance raccourcit considérablement les temps de relaxation nucléaire de l'isotope ^{199}Hg lors des collisions sur la paroi.

Les méthodes de pompage optique, appliquées aux isotopes impairs du mercure ([1]), ^{199}Hg et ^{201}Hg, permettent d'aborder des problèmes de relaxation *nucléaire* en phase gazeuse à des pressions extrêmement basses (10^{-5} à 10^{-4} mm de mercure). Pour l'isotope ^{201}Hg, dont le noyau possède un moment quadrupolaire (spin $I = 3/2$), le mécanisme de relaxation est bien compris : il réside dans le couplage entre le moment quadrupolaire nucléaire et les gradients de champ électrique apparaissant au niveau du noyau lors de l'adsorption de l'atome sur la paroi [([1]), ([2])]. La relaxation de l'isotope ^{199}Hg, qui ne possède pas de moment quadrupolaire (spin $I = 1/2$) est, par contre, beaucoup plus complexe ([1]), par suite vraisemblablement de l'intervention simultanée de plusieurs mécanismes d'importance comparable. Nous avons remarqué, au cours d'études expérimentales sur le cycle de pompage optique de ^{199}Hg, que l'irradiation ultraviolette prolongée des parois de silice fondue de la cellule de résonance par le faisceau de pompage, raccourcissait les temps de relaxation nucléaire de cet isotope. Nous avons procédé à une étude de certains aspects de ce phénomène, dont nous présentons ci-dessous les résultats.

La première étude a porté sur la variation du temps de relaxation transversal *thermique*, θ_2, en fonction de la durée t de l'irradiation ultraviolette. L'intensité lumineuse est choisie la plus forte possible de façon à avoir une variation importante de θ_2. Les parois de la cellule sont en silice fondue (qualité « ultrasil »). Le mélange isotopique est enrichi à 70 % en ^{199}Hg. La fréquence de résonance magnétique est de 6400 Hz. Pour déterminer θ_2, nous utilisons une méthode décrite en détail par ailleurs ([3]) et basée sur la modulation, à la fréquence de Larmor, de la rotation Faraday paramagnétique de la vapeur orientée, observée dans une direction perpendiculaire à celle du champ magnétique H_0. Utilisant les propriétés de la dispersion anormale, cette méthode de mesure est valable même lorsqu'on utilise pour le faisceau de détection des fréquences optiques *non résonantes :* ceci permet de supprimer toute « relaxation optique ». La mesure de θ_2 se fait en quelques secondes au moyen d'une *seule* transitoire, sans qu'il soit nécessaire d'extrapoler à intensité lumineuse nulle. Le temps de mesure est réduit au minimum, ce qui est très important pour l'étude du phénomène décrit ici. (Avec une autre méthode, la variation de θ_2 au cours de la mesure elle-même ne serait pas négli-

geable à cause de l'intensité de l'irradiation.) La partie AB de la figure 1 représente l'évolution de θ_2 en fonction de la durée d'irradiation t. Partant d'une valeur initiale, $\theta_2^i \simeq 4$ s, θ_2 décroît assez rapidement. (Si l'on prolonge la durée d'irradiation au-delà du point B, on trouve que θ_2 tend vers une limite θ_2^f.)

Nous avons également étudié la façon dont la relaxation évolue, une fois l'irradiation arrêtée (partie BC de la figure 1). La cellule n'est éclairée que pendant les instants très brefs nécessaires pour effectuer les mesures de θ_2. Nous voyons que la cellule présente une évolution réversible et récupère ses propriétés initiales : θ_2 croît et retourne à la valeur $\theta_2^{(i)}$. Pour

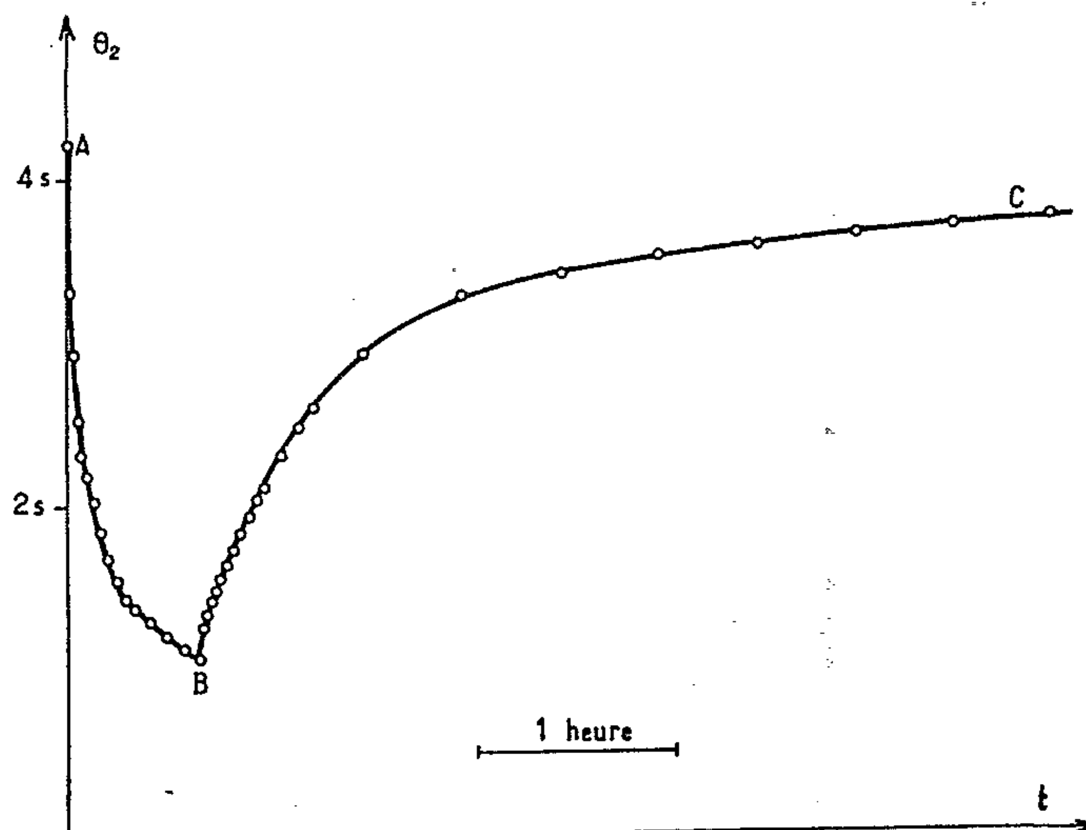


Fig. 1.

étudier de façon plus précise la cinétique de cette « récupération », nous analysons en coordonnées semi-logarithmiques (*fig.* 2) la variation avec t de la quantité $(1/\theta_2) - (1/\theta_2^i)$ qui représente la partie de la relaxation provenant de l'irradiation ultraviolette. Nous voyons que $1/\theta_2$ tend vers $1/\theta_2^i$ avec plusieurs constantes de temps :

$$\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_2^i} = \sum_j C_j e^{-\frac{t}{\tau_j}}.$$

La courbe de la figure 2 fait intervenir au moins trois constantes de temps $\tau_1 \simeq 2$ mn, $\tau_2 = 19$ mn, $\tau_3 = 2$h 30 mn. La même étude peut être faite en ce qui concerne le processus de « *détérioration* » (partie AB de la figure 1 avec irradiation prolongée au-delà du point B). On trouve que $1/\theta_2$ tend vers sa valeur limite $1/\theta_2^f$ avec les trois mêmes constantes de temps τ_1, τ_2, τ_3 :

$$\frac{1}{\theta_2^f} - \frac{1}{\theta_2} = \sum_j d_j e^{-\frac{t}{\tau_j}}.$$

Nous avons observé les mêmes phénomènes sur trois cellules différentes. D'une cellule à l'autre, l'importance des effets de l'irradiation, le nombre

de constantes de temps différentes τ_j et leurs valeurs respectives varient, mais l'allure générale du phénomène reste la même.

L'étude précédente prouve que l'irradiation ultraviolette fait apparaître sur la surface des parois de silice fondue des centres désorientateurs, vraisemblablement des centres paramagnétiques, qui jouent un rôle important dans la relaxation des noyaux de ^{199}Hg. Les constantes de temps τ_j qui apparaissent aussi bien lors du processus de détérioration que lors du processus de récupération s'interprètent comme les « durées de vie » de ces centres. Le fait qu'on trouve plusieurs constantes de temps différentes laisse penser qu'il apparaît plusieurs types de centres différents. Le phénomène que nous décrivons ici peut être rapproché d'un autre,

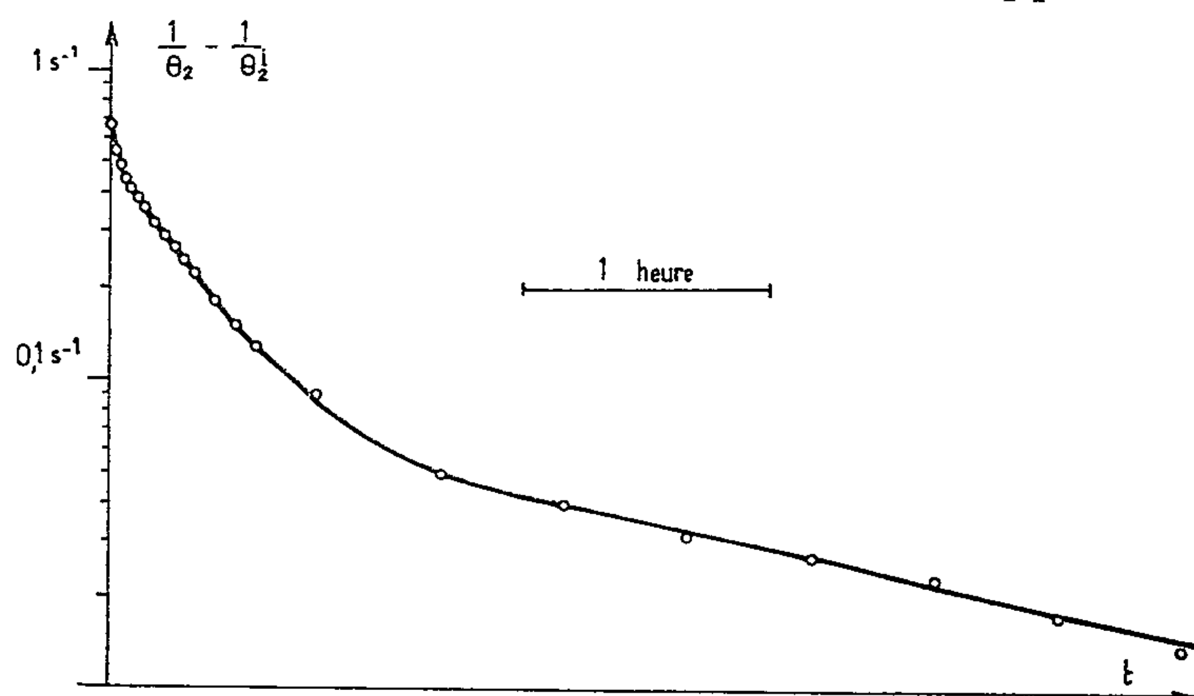


Fig. 2.

décrit par ailleurs (⁴). Le rendement photoélectrique d'une surface de silice fondue est considérablement *augmenté* si l'on a, au préalable, soumis cette photocathode à une irradiation ultraviolette intense. Cet effet d'augmentation s'atténue ensuite au cours du temps avec des constantes de temps de l'ordre de l'heure, c'est-à-dire tout à fait comparables à celles apparaissant sur la figure 1 : il nous paraît plausible de supposer que ce sont les mêmes centres, produits par l'irradiation ultraviolette, qui sont responsables et de l'augmentation du pouvoir photoélectrique et de celle du pouvoir désorientateur de la paroi.

Signalons enfin qu'on observe une évolution lente de la cellule sur des périodes de temps beaucoup plus longues (de l'ordre de plusieurs jours). Le temps de relaxation d'une cellule non irradiée s'allonge au cours du temps, assez rapidement au début (immédiatement après le remplissage), puis de plus en plus lentement.

(*) Séance du 15 juin 1964.
(¹) B. CAGNAC, *Thèse*, Paris, 1960; *Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 467.
(²) C. COHEN-TANNOUDJI, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 653.
(³) J. MANUEL et C. COHEN-TANNOUDJI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 413.
(⁴) P. HARTMANN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2447.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5ᵉ.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nouvelle méthode de détermination différentielle du rendement de pulvérisation ionique.* Note (*) de MM. **Pierre Rodocanachi** et **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les particules éjectées d'une cible au cours d'un bombardement ionique sont recueillies sur un support et observées au microscope électronique. La mesure du nombre et de la taille des cristallites formés au cours des premiers stades de la nucléation fournit une nouvelle méthode de détermination du rendement de pulvérisation.

Nos premières études ont porté sur la pulvérisation de monocristaux d'or en raison de la réactivité très faible de ce métal, en particulier vis-à-vis de l'oxygène résiduel de l'enceinte dans les conditions de vide usuelles (10^{-5} mm de mercure).

Nous avons bombardé normalement avec un faisceau d'ions argon de 10 kV-0,2 μA/mm^2 une face (100) préparée par polissage mécanique, puis soumise à un bombardement préalable de 30 mn destiné à éliminer les couches superficielles désorientées par le polissage et obtenir un état de surface reproductible.

La section de bombardement utilisée a été décrite antérieurement [1]; pour recueillir suivant un angle quelconque les atomes éjectés par la cible, nous avons adjoint au porte-cible un support goniométrique solidaire d'un microfour supplémentaire. Ce microfour permet de porter un échantillon donné à une température variant de 0 à 800°C, température mesurée à l'aide d'un thermocouple en contact direct avec l'échantillon, et de recueillir à la surface de celui-ci les atomes éjectés quelle que soit leur direction. La dispersion du faisceau recueilli est de $\mp 7^{\circ}$ (*fig.* 1).

Nous avons choisi comme support récepteur des faces de clivage (100) de chlorure de sodium portées à différentes températures comprises entre 100 et 350°C. Une fois retirés du microfour les supports sont recouverts d'une couche de carbone par vaporisation thermique sous vide. Cette couche est séparée du support, déposée sur une grille de cuivre et examinée par transmission au microscope électronique en haute résolution (~ 7 Å).

L'or cristallisant dans le système cubique à faces centrées, les directions denses (donc d'éjection préférentielle) sont par ordre de densité décroissante [110], [100], etc. Afin de mesurer la variation du rendement de pulvérisation lorsqu'on passe d'une direction d'éjection préférentielle à une direction quelconque, nous avons placé successivement l'axe du microfour parallèlement à la direction [110] du cristal (c'est-à-dire à 45° de la surface, dans le plan défini par le faisceau ionique et une des

directions [100] de la surface), puis à 25° dans le même plan suivant une direction quelconque [H], approximativement [11-5-0].

Pour des températures du support et des temps de bombardement convenables, les atomes redéposés se groupent en cristallites isolés sur la surface. Le produit du nombre de cristallites par leur volume moyen donne le volume total redéposé par unité de surface, volume qui est proportionnel au nombre d'atomes reçus par le support, donc au rendement de pulvérisation suivant la direction étudiée, les autres paramètres (nature, densité, énergie des ions, degré de vide, etc.) restant constants. La mesure du coefficient de pulvérisation revient donc à la détermination de ce volume moyen.

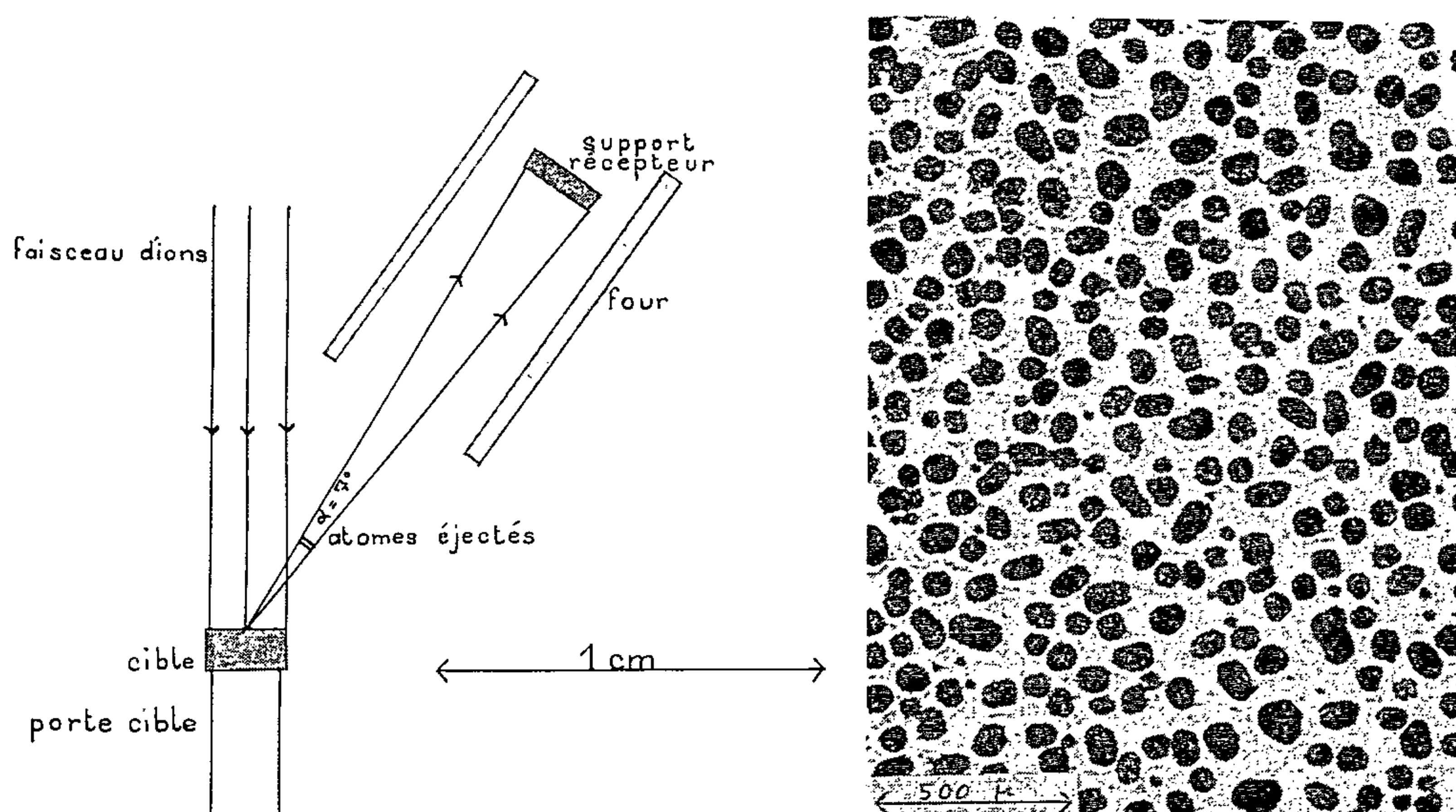


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif utilisé.

Fig. 2. — Aspect de la couche redéposée : direction [H]; $t = 5$ mn; T = 300°C.

La mesure du nombre N et du diamètre moyen D des cristallites a été réalisée sur les micrographies à l'aide d'un analyseur de dimensions de particules Zeiss TGZ 3 (*fig.* 2). Pour chaque température et chaque temps de bombardement, le volume moyen est obtenu à partir du diamètre moyen donné directement par l'analyseur.

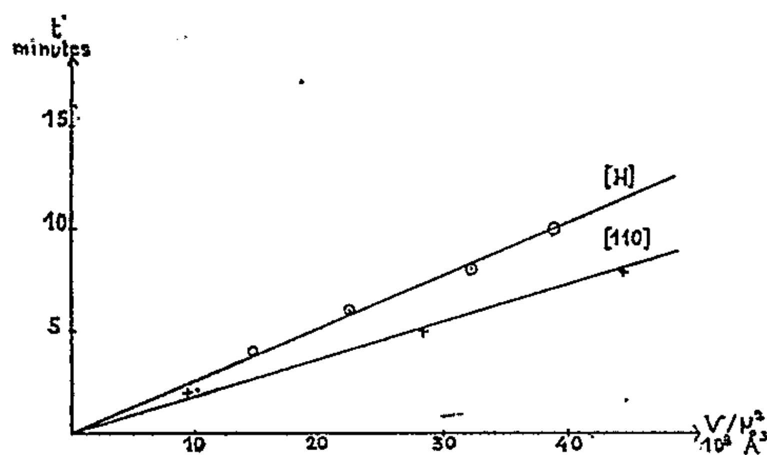
L'expérience montre que les diamètres se distribuent suivant une loi normale. Or, pour une température déterminée et en faisant varier le temps t de bombardement, on constate que N est constant et que le produit ND^3 varie linéairement avec t (tableau I et *fig.* 3); on peut donc supposer que les cristallites ont une forme cubique, ce qui est compatible avec l'observation par diffraction électronique qui révèle une épitaxie parallèle $(001)_{Au}$ et $[110]_{Au}//(001)_{NaCl}$ et $[110]_{NaCl}$ (²).

TABLEAU I.

Résultats obtenus à T = 200° C *suivant la direction* [H].

Temps de bombardement (mn).	Nombre de cristallites par μ^2 de surface.	Diamètre moyen des cristallites (Å).	Volume moyen des cristallites ($\times 10^3$ Å^3).	Volume total par μ^2 de surface ($\times 10^8$ Å^3).
4	8 080	57	185	14,9
6	8 170	65	275	22,5
8	8 940	71	358	32
10	8 460	77	456	38

Nous avons ensuite conservé un temps de bombardement fixe (5 mn) [3] et fait varier la température du support. La couche est alors formée de cristallites dont le nombre et la taille moyenne varient, mais le volume total (nombre de cristallites × volume moyen) reste constant aux variations aléatoires près pour chacune des deux directions envisagées (tableau II et *fig.* 4).



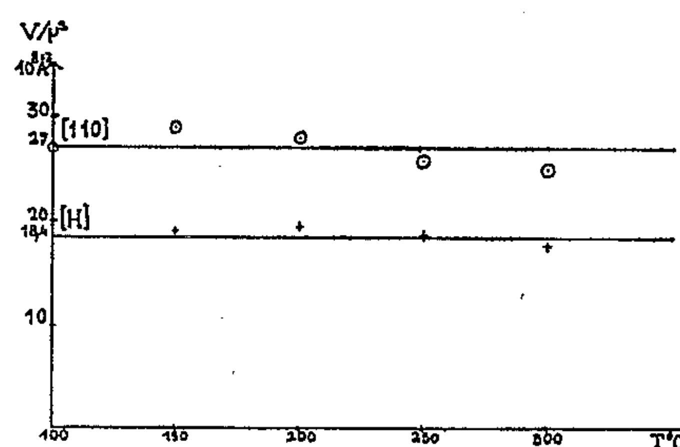


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variations du volume d'or redéposé par unité de surface en fonction du temps de bombardement.

Fig. 4. — Variations du volume d'or redéposé par unité de surface en fonction de la température du support récepteur.

Nous pouvons en déduire la variation dS du rendement de pulvérisation suivant les directions [110] et [H] :

$$dS = \frac{\text{Volume d'or recueilli par } \mu^2 \text{ de surface suivant la direction } [110]}{\text{Volume d'or recueilli par } \mu^2 \text{ de surface suivant la direction } [H]}$$

$$= \frac{27.10^8 \text{ Å}^3}{18,4.10^8 \text{ Å}^3} = 1,47 \simeq 1,5.$$

Des courbes de la figure 3, nous pouvons déduire les vitesses de croissance de la couche à 200°C suivant les deux directions envisagées, il vient

$$v_{[110]} = 5,4 \text{ Å/mn}, \qquad v_{[H]} = 3,8 \text{ Å/mn}.$$

Entre 100 et 300°C, le volume total d'or recueilli reste constant; nous pouvons donc en déduire que, dans ce domaine de température, le facteur de condensation des atomes d'or sur une surface de NaCl reste constant.

TABLEAU II.

Direction.	Température (°C).	Nombre de cristallites par μ^2.	Volume moyen des cristallites ($\times 10^3$ Å^3).	Volume total par μ^2 ($\times 10^8$ Å^3).
[110]	100	18 000	150	27
	150	17 500	165	29
	200	15 000	185	28
	250	13 000	200	26
	300	10 000	250	25
[H]	150	11 000	182	19
	200	8 400	230	19,3
	250	6 200	300	18,6
	300	5 200	341	17,7

Chaque résultat que nous avons donné est la valeur moyenne obtenue à partir de plusieurs expériences. Bien que la dispersion soit faible, de multiples facteurs influent sur la précision de la méthode : les principaux sont :

— le fonctionnement du canon, notamment son débit qui ne doit pas varier;

— le grandissement des micrographies électroniques et leur temps de pose;

— la mesure de la taille des particules.

Expérimentalement, nous avons constaté une dispersion inférieure à 10 %. La précision sur la valeur absolue du rendement de pulvérisation calculée à l'aide de cette méthode est faible ($\sim$ 20 %) à cause de l'erreur systématique commise dans l'évaluation du débit ionique; par contre, l'erreur sera inférieure à 10 % pour une mesure différentielle de ce rendement de pulvérisation.

En raison de la bonne reproductibilité des résultats, nous nous proposons d'étudier les premiers stades de la nucléation des couches redéposées sur différents supports en utilisant les cibles bombardées comme sources atomiques et notamment les relations entre la nucléation et l'épitaxie dans des conditions très différentes de celles envisagées habituellement (2).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) P. HAYMANN, *Thèse*, Paris, 1962, p. 14.

(2) Une étude détaillée de ce phénomène fera l'objet d'une prochaine publication.

(3) Nous avons opéré avec des temps de bombardement courts pour obtenir des cristallites petits et parfaitement isolés.

(*Laboratoire de Rayons X, C. N. R. S. à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude cristallographique des diverses variétés de wüstite solide et de leur évolution au refroidissement.* Note (*) de MM. **Claude Carel**, **Dominique Weigel** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence de trois variétés de wüstite solide W_1, W_2 et W_3 a été mise en évidence thermodynamiquement ([1]) et confirmée pour les deux dernières, par dilatométrie ([2]). Les résultats expérimentaux actuellement acquis indiquent que les transformations $W_1 \rightleftharpoons W_2$ et $W_2 \rightleftharpoons W_3$ sont du deuxième ordre.

Nous avons entrepris une étude structurale à l'aide des rayons X par la méthode de Debye et Scherrer.

La lecture du diamètre des anneaux de diffraction à 0,1 mm près donne les distances interréticulaires et surtout celles du spectre en retour à 0,001 Å près, après correction d'excentricité et d'épaisseur du film. La méthode d'extrapolation de Bradley et Jay donne le paramètre à moins de 0,001 Å.

Nous avons effectué deux séries d'expériences. Dans la première série, les échantillons ont subi une trempe rapide et dans la seconde, un refroidissement lent.

1. *Échantillons trempés brutalement.* — Tous les échantillons sont préparés par réduction d'oxyde ferrique pur contenu dans une nacelle de platine suspendue dans l'axe d'un tube laboratoire vertical, porté à une température donnée et parcouru par un mélange oxydoréducteur de composition connue, de façon que dans le diagramme de la wüstite solide ([3]) le point représentatif de l'échantillon soit aussi éloigné que possible des frontières de son domaine propre. Ce point représentatif définit la composition de l'échantillon représentée par la formule FeO_x. Quand cette composition est atteinte, un dispositif magnétique libère le fil de suspension de la nacelle et l'ensemble tombe dans de l'eau pure froide.

Le tableau I donne en angströms la valeur du paramètre a_i des diverses wüstites ainsi préparées (i vaut 1, 2 ou 3). La figure 1 représente ces résultats. Les points A_i sont relatifs à la wüstite i. Pour chacun d'eux, l'intervalle de confiance est indiqué par un petit segment vertical. Les points correspondant à la même valeur de i définissent une courbe $a_i = f_i(x)$ caractéristique de la wüstite i.

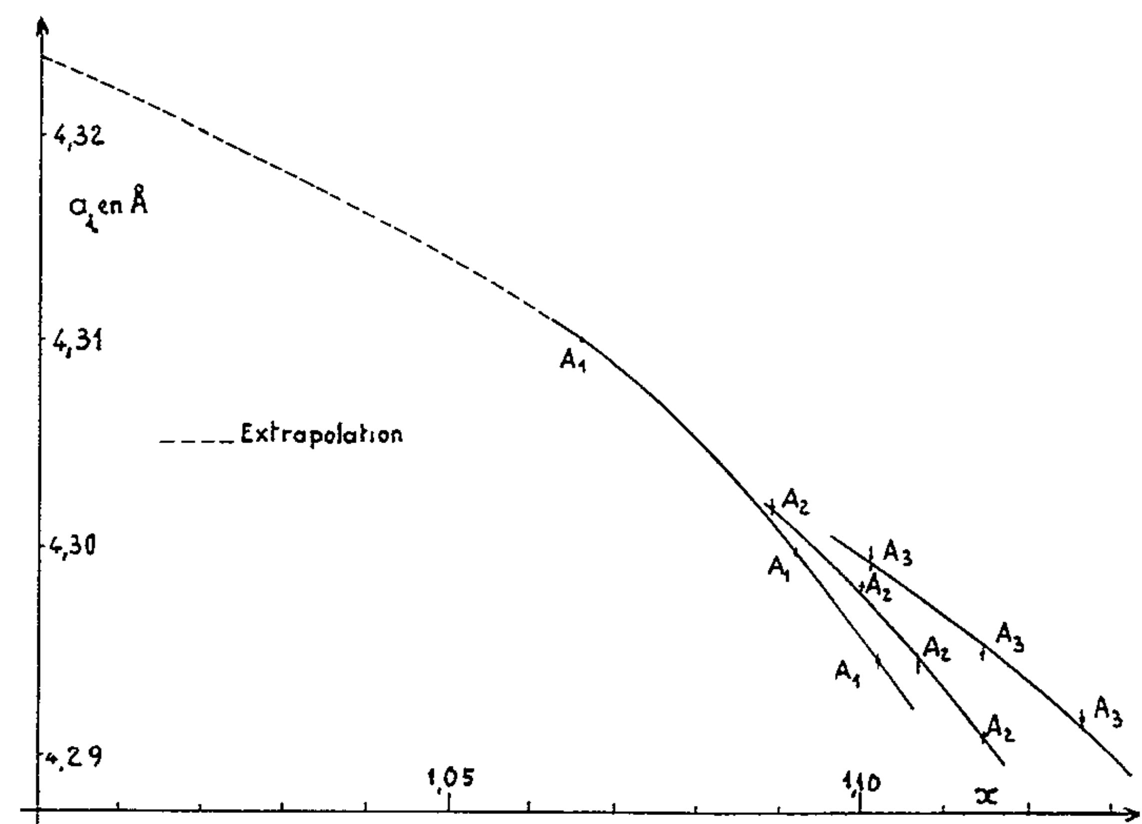
L'examen des diagrammes X des échantillons trempés permet en outre de vérifier deux phénomènes déjà signalés.

Tout d'abord, lorsque la composition de l'une quelconque des wüstites correspond à une valeur de x supérieure à 1,07, son diagramme présente toujours la série des raies de surstructure signalée par R. Collongues ([5]).

TABLEAU I.

Valeurs du paramètre a_i des diverses wüstites en fonction de x.

x.	a_1.	a_2.	a_3.
1,066.........	4,310 0 ± 0,000 1	-	-
1,089.........	-	4,302 0 ± 0,001 0	-
1,092.........	4,299 8 ± 0,000 2	-	-
1,100.........	-	4,298 2 ± 0,000 3	-
1,101.........	-	-	4,299 6 ± 0,001 5
1,102.........	4,294 6 ± 0,001 0	-	-
1,107.........	-	4,294 3 ± 0,000 5	-
1,114 5........	-	-	4,294 9 ± 0,000 8
1,115.........	-	4,291 0 ± 0,000 5	-
1,127.........	-	-	4,291 8 ± 0,001 0



Variations du paramètre a_i de la wüstite i en fonction de la variable de composition x. Le petit segment vertical relatif à chaque point A_i représente l'intervalle de confiance de son ordonnée.

Cet auteur donne la triple périodicité de cette surstructure quadratique $(a\sqrt{2}, a\sqrt{2}, 2a)$. Nous observons en effet quelques raies de cette surstructure d'indices : 201, 210, 211, ... Les intensités de ces raies sont d'ailleurs très faibles par rapport aux raies caractéristiques de la wüstite, quelle qu'elle soit.

D'autre part, lorsque la composition des échantillons trempés correspond à des valeurs de x supérieures à environ 1,125, les diagrammes révèlent toujours la formation de la magnétite en proportion notable, comme l'ont déjà signalé R. Collongues ([5]) et F. Marion ([8]).

2. *Échantillons refroidis lentement.* — Les échantillons ont été préparés de la même manière mais ils ont été refroidis lentement soit par escamotage du four, le refroidissement était alors assez rapide (40°C/mn environ,

de 900 à 250°C), soit par coupure du courant de chauffage du four, le refroidissement était alors bien plus lent (5°C/mn environ, de 1100 à 300°C).

Lors d'un tel refroidissement, lorsque l'échantillon est riche en oxygène (par exemple, pour $x = 1,142$), le diagramme donne non seulement les raies de la magnétite *mais un dédoublement des raies de la wüstite :* une première série de raies correspond à un paramètre $a = 4,293\,9$ Å et l'autre à $a = 4,328\,0$ Å. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par J. Manenc [(6), (7)]. D'autre part, les raies de surstructure sont toujours présentes.

Lors du refroidissement d'échantillons pauvres en oxygène, il apparaît les raies de la magnétite, celles du fer, le dédoublement des raies de la wüstite et les raies de surstructure.

Dans certains cas qui restent à préciser, nous avons obtenu, à côté de la magnétite, exclusivement la wüstite de grand paramètre : les raies de surstructure n'apparaissant pas alors.

3. *Conclusions.* — Lorsque la trempe est effectuée sur des échantillons correspondant à une valeur de x supérieure à 1,07 environ, nous retrouvons systématiquement la surstructure observée par R. Collongues (5), correspondant normalement à un certain ordre des lacunes en fer. On peut alors prévoir la limite inférieure de x observée, voisine de 1,07. En effet, la maille de la surstructure correspond à quatre mailles de la wüstite donc à 16 atomes d'oxygène; l'ordre des lacunes ne peut intervenir qu'à partir de la composition $Fe_{15}O_{16}$ soit $FeO_{1,067}$. La faible intensité des raies obtenues tendrait d'ailleurs à prouver que l'ordre est partiel.

Un refroidissement lent de l'échantillon provoquerait une pseudo-dismutation comme l'a fait remarquer J. Manenc [(6), (7)]. Le diagramme obtenu pour $x = 1,142$, cité ci-dessus, suggère que le protoxyde initial s'est dismuté pour donner, en présence de magnétite, deux nouveaux protoxydes dont l'un est sensiblement stœchiométrique, de paramètre 4,328 Å comme l'indique l'extrapolation de la courbe de la wüstite 1 de la figure 1 vers la valeur $x = 1$. Cette dernière valeur est proche de l'abscisse du point triple métastable n° 10 du diagramme de la wüstite solide publié récemment (3). Le fait que l'empilement des ions oxygène dans les structures de FeO_x et de Fe_3O_4 soit le même (empilement compact cubique faces centrées), explique d'ailleurs la facilité avec laquelle cette réaction se produit.

La figure 1 semble bien confirmer l'existence de trois wüstites, chacune d'elles obéissant à une loi propre de contraction de sa maille lorsque le nombre des lacunes en fer augmente (x diminuant). Les trois courbes obtenues paraissent concourantes pour une même valeur de x voisine de celle qui correspond au point de G. Chaudron. L'existence de ces trois lois distinctes expliquerait d'ailleurs la dispersion observée par F. Marion (8) et par B. T. M. Willis et H. P. Rooksby (9) entre les résultats de divers

auteurs. Remarquons qu'à concentration égale de lacunes en fer, la variation maximale de volume est de l'ordre de 0,003 en valeur relative lorsqu'on passe du domaine d'une wüstite à celui d'une autre wüstite.

Nous poursuivons une étude systématique de la loi de variation du paramètre au passage des frontières W_1/W_2 et W_2/W_3.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) P. VALLET, M. KLEMAN et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.
(2) C. CAREL et P. VALLET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.
(3) P. VALLET et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
(4) P. VALLET, C. CAREL et P. RACCAH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
(5) R. COLLONGUES, *Thèse*, n° 3805, Paris, 1954.
(6) J. MANENC, J. BOURGEOT et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 931.
(7) J. MANENC, J. BOURGEOT et TOSHIO HERAI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4263.
(8) F. MARION, *Doc. Métal.*, 24, 1955.
(9) B. T. M. WILLIS et H. P. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 827.

(*Laboratoires de Chimie générale A et B, Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure de la conductibilité thermique et du pouvoir thermoélectrique entre 4 et 40°K d'alliages uranium-molybdène en phase γ*. Note (*) de MM. **Pierre Haen** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On vérifie que, pour l'uranium, la conductibilité thermique, pour l'uranium et les alliages à 8 et 14,6 % la conductibilité électrique sont en accord avec les mesures antérieures. Le pouvoir thermoélectrique absolu est mesuré de 4 à 17°K par référence à un supraconducteur. Celui des deux alliages est plus de dix fois plus petit que ne le prévoyait une théorie de Blatt.

Dans une étude théorique de la structure de bandes des alliages uranium-molybdène en phase γ, basée sur les mesures de résistivité électrique ([1]) d'effet Hall ([2]) et de chaleur spécifique ([3]), Blatt ([4]) a suggéré que ces alliages pouvaient posséder un pouvoir thermoélectrique élevé à basse température. Nous avons donc entrepris l'étude de celui-ci, conjointement d'ailleurs avec des mesures des propriétés de transport.

Des expériences de vérification ont porté sur de l'uranium en phase α fourni par le C. E. A. Les deux échantillons d'alliage (cylindres de Ø = 3 à 4 mm et l = 20 à 40 mm) ont été usinés dans des éprouvettes déjà utilisées à des mesures de chaleur spécifique entre 1 et 4°K ([3]). Fondus au four à arc, ils ont été, après un recuit prolongé à 1000°C, trempés à l'eau salée : on a vérifié aux rayons X qu'ils sont ainsi entièrement en

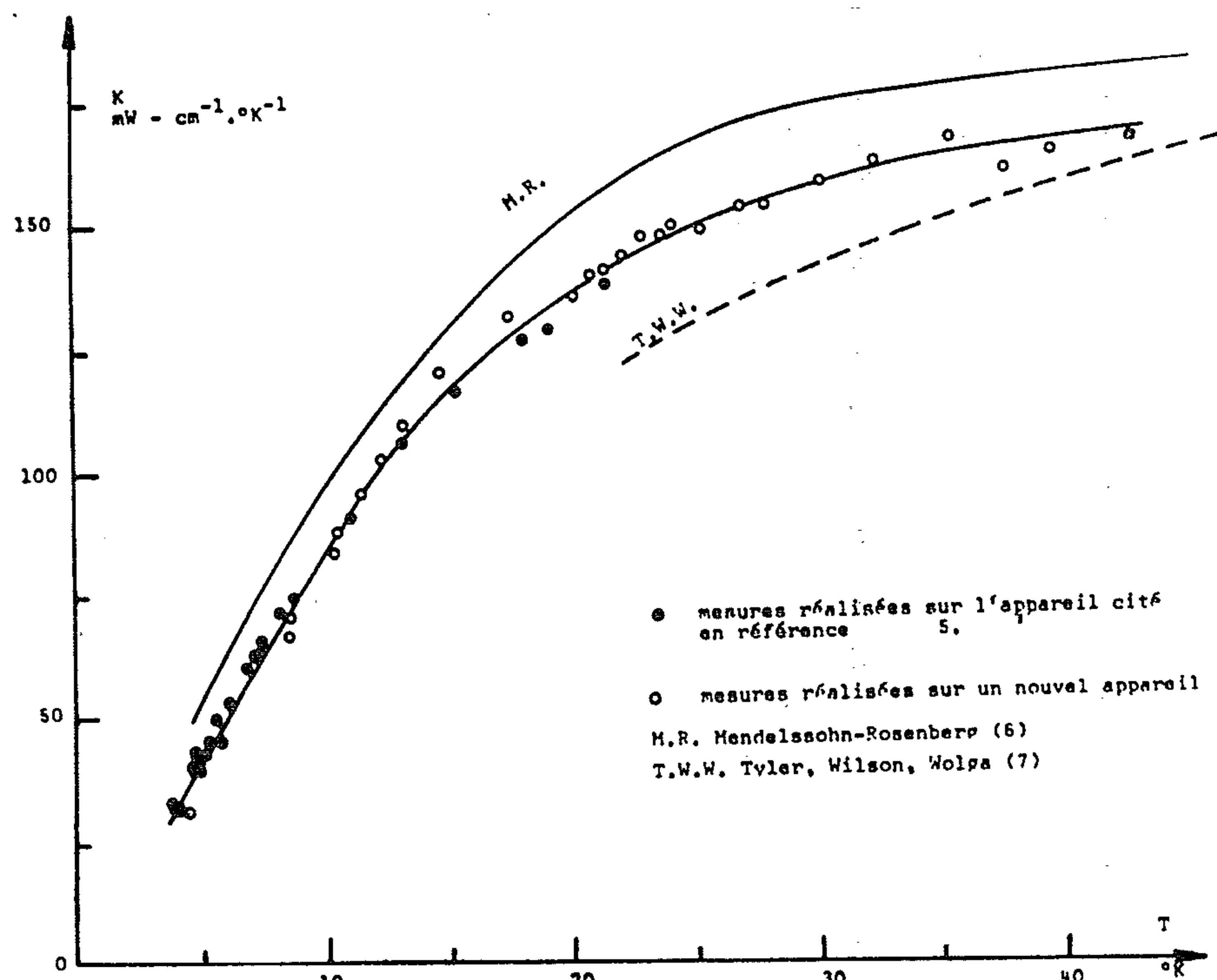


Fig. 1.

phase γ. Préparés pour avoir 8 et 14,6 % en poids de molybdène, ils contiennent, d'après une analyse colorimétrique, 9,2 et 16,9 %.

Nous avons mesuré leurs *résistivités électriques* et constaté que les valeurs obtenues pour les alliages sont en accord avec celles de Chandrasekhar et Hulm ([1]).

	290°K.	20,4°K.
Uranium...........	32 μΩ.cm	3,4 μΩ.cm
Alliage à 8 %.......	67 »	75,5 »
» 14,6 %....	85 »	85 »

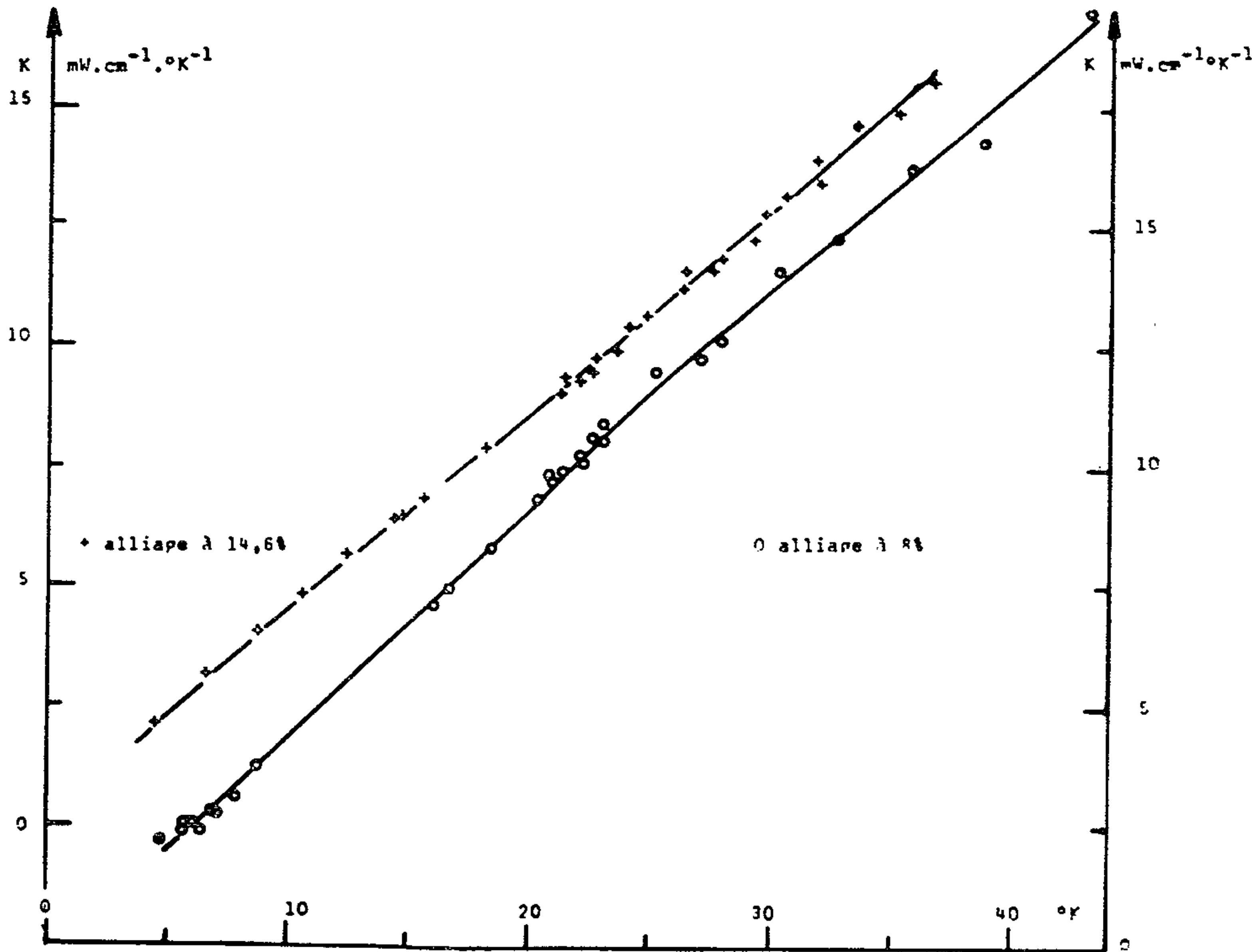


Fig. 2.

La méthode de mesure de la *conductibilité thermique* k a déjà été décrite ([5]). k est déduite de la relation $W = k\,(s/l)\,\Delta T$, où W est fourni par une résistance électrique, la température moyenne et l'écart ΔT étant déterminés à l'aide de deux thermomètres à gaz dont les pressions sont lues sur un manomètre différentiel à huile. Pour couvrir la gamme de température désirée et conserver toujours une bonne sensibilité, il est nécessaire de faire trois ou quatre expériences indépendantes en utilisant chaque fois une pression de remplissage différente. Les thermomètres sont soudés sur deux colliers de cuivre serrés sur l'échantillon. La *tension thermoélectrique* qui apparaît entre ces deux points est mesurée avec un potentiomètre (de type Diesselhorst Tinsley), un galvanomètre (40 mm/μV) et éventuellement, quand le bruit de fond le permet, un amplificateur galvanométrique.

Pour l'uranium, *k* est représentée sur la figure 1 en même temps que les courbes données par Mendelssohn et Rosenberg ([6]) et Tyler et coll. ([7]). Pour les deux alliages les *k* sont à peu près identiques, très peu élevées et varient à peu près linéairement avec la température (*fig.* 2).

Nous donnons (*fig.* 3) le pouvoir thermoélectrique par rapport au cuivre (soit $S_x - S_{Cu}$). Pour l'uranium et l'alliage à 8 % il y a une assez grande dispersion des points de mesure due sans doute aux f. é. m. parasites qui apparaissent entre l'enceinte de mesure et l'appareillage extérieur; on les supposait constantes pendant la durée d'un point de mesure. Pour l'alliage

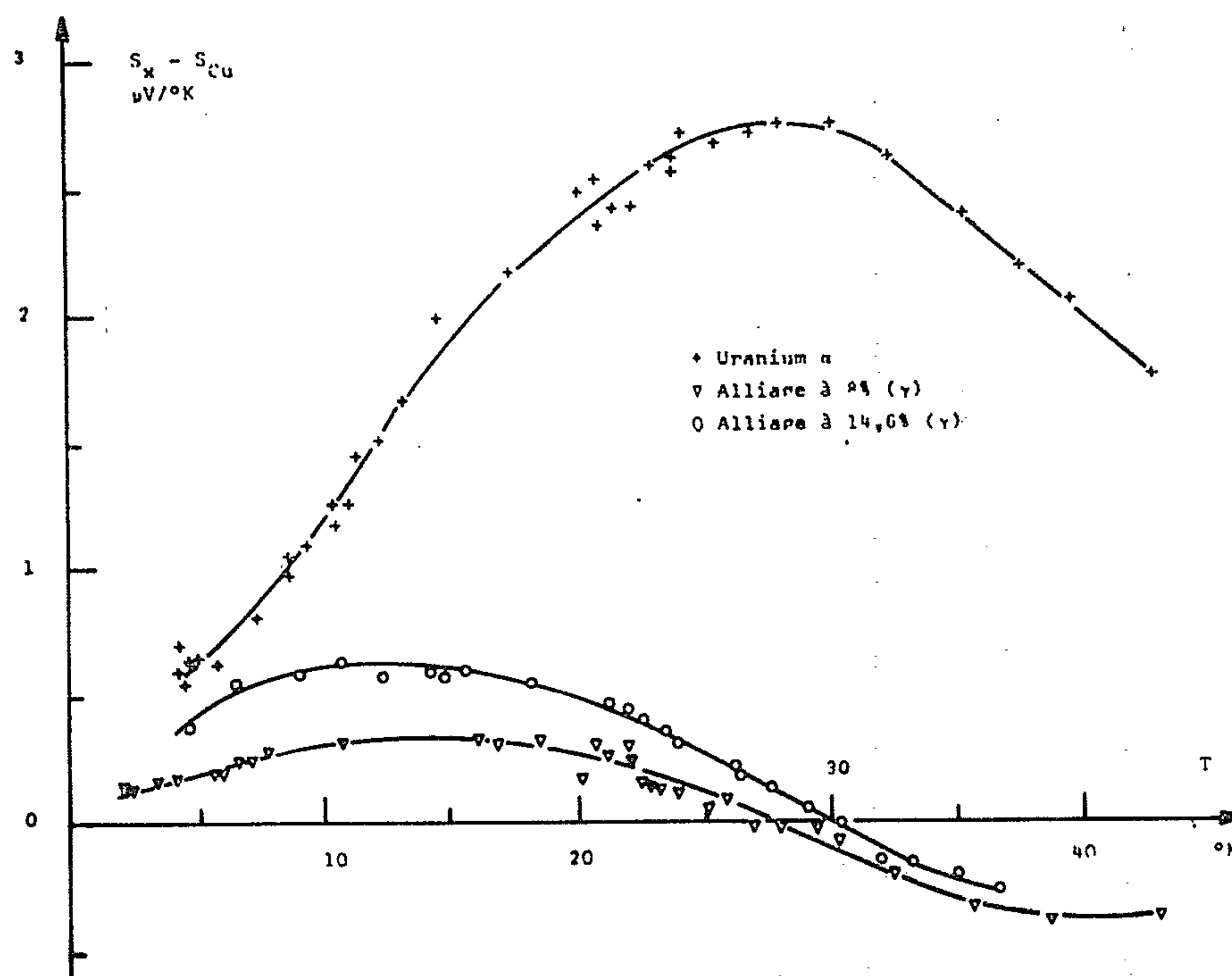


Fig. 3.

à 14,6 %, un inverseur mécanique placé à basse température, commandé par un soufflet gonflé à l'hélium, permettait de les éliminer et a apporté une amélioration certaine.

Afin de comparer valablement les valeurs de S_x, nous nous sommes efforcés d'employer toujours le même cuivre, car S_{Cu} est susceptible de prendre des valeurs très différentes suivant l'origine du métal [*cf.* Gold et coll. ([8])] : positif au-dessus de 40°K environ, il peut devenir fortement négatif au-dessous en passant par un minimum vers 10°K (pouvant atteindre — 6 µV/°K). Si nous avons changé parfois fils de mesure dans le calorimètre et colliers de serrage des échantillons, nous avons pu vérifier que ces modifications n'affectaient pas les résultats obtenus. Nous avons d'ailleurs déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu de notre cuivre, tout au moins dans la région où celui-ci risquait

d'être important, c'est-à-dire entre 4 et 17°K, en remplaçant l'échantillon par un alliage supraconducteur (Nb_3Sn); les valeurs obtenues sont négatives et très faibles (inférieures à 0,1 μV/°K).

Nous pouvons dès lors entre 4 et 17°K négliger la valeur de S_{Cu} et, à 0,1 μV°K près, considérer que dans cette région, la figure 3 donne les pouvoirs thermoélectriques absolus S_x. Une comparaison avec d'autres expériences est possible dans le cas de l'uranium. C'est ainsi qu'à 20°K, Tyler et coll. (7) donnent 2 μV/°K (contre 2,3 dans nos mesures) et qu'on relève 1,2 μV/°K par extrapolation sur la courbe de Meaden (9) avec qui nous avons discuté certains de nos résultats. Il semble donc que, dans la région de température où nous avons mesuré S_{Cu}, on peut considérer qu'il n'y a pas, pour nos alliages d'erreurs systématiques considérables. Leur pouvoir thermoélectrique est alors bien inférieur à celui qui avait été prévu : à 4,2°K, nous trouvons quelque 0,1 μV/°K au lieu des 7,5 μV/°K que Blatt avait envisagés.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) B. S. CHANDRASEKHAR et J. K. HULM, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 259.
(2) T. G. BERLINCOURT, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 12.
(3) B. B. GOODMAN, J. HILLAIRET, J. J. VEYSSIÉ et L. WEIL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 542.
(4) F. J. BLATT, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1961, p. 177.
(5) B. DREYFUS, A. LACAZE, P. THOMAS et L. WEIL, *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 1963, p. 219.
(6) K. MENDELSSOHN et H. M. ROSENBERG, *Proc. Roy. Soc.*, A 65, 1952, p. 388-394.
(7) W. W. TYLER, A. C. WILSON et C. J. WOLGA, *J. Metals*, 1953, p. 1238.
(8) A. V. GOLD, D. K. C. MAC DONALD, W. B. PEARSON et I. M. TEMPLETON, *Phil. Mag.*, 5, n° 56, 1960, p. 765.
(9) G. T. MEADEN, *Proc. Roy. Soc.*, A 276, 1963, p. 553.

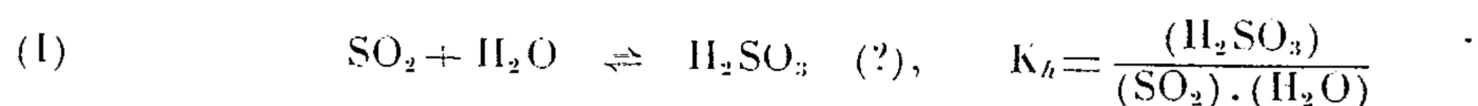
(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude spectrophotométrique des solutions aqueuses de gaz sulfureux dans divers tampons acides.* Note (*) de M[me] **Denise Devèze** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Georges Champetier.

Détermination du cologarithme de la première constante d'acidité apparente de 0 à 40° (à 25°, $pK_a = 1{,}84_5 \pm 0{,}01$), de l'enthalpie d'ionisation correspondante ($\Delta H = -3{,}9 \pm 0{,}1$ kcal) et du coefficient d'extinction moléculaire apparent du gaz sulfureux dissous non ionisé (525 ± 4), coefficient constant entre 0 et 40°.

Bien que les solutions aqueuses de gaz sulfureux aient été très souvent étudiées, le problème de l'existence de l'acide de formule H_2SO_3 reste posé. Afin de contribuer à son éclaircissement, nous avons repris, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU, l'étude de ces solutions dont le maximum d'absorption est situé à 276 mμ, alors que dans cette région du spectre, les ions bisulfite sont transparents. Il ne pourrait en être autrement des molécules neutres H_2SO_3 : leur structure électronique serait en effet tout à fait comparable à celle du sulfite diéthylique dont nous avons tenu à vérifier la transparence dans divers solvants qui ne le décomposent pas (hexane, alcool anhydre).

La présence d'acide, en équilibre dans la solution avec l'anhydride plus ou moins solvaté,



$$\text{(I)} \qquad SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3\ (?), \qquad K_h = \frac{(H_2SO_3)}{(SO_2).(H_2O)}$$

ne peut donc se manifester que par un abaissement du coefficient d'extinction moléculaire apparent de l'anhydride, dans un rapport $1/[1 + K_h.(H_2O)]$ qui ne dépend ni du pH, ni des concentrations, mais seulement de la température et de l'activité de l'eau. Par conséquent, lorsque ces facteurs sont maintenus constants, il y a proportionnalité entre l'absorption et la concentration totale des molécules neutres, quelle que soit la valeur inconnue de K_h. C'est ce qui nous a permis de déterminer, de 0 à 40°, par spectrophotométrie dans des tampons acides, la constante d'ionisation apparente correspondant à la première acidité :

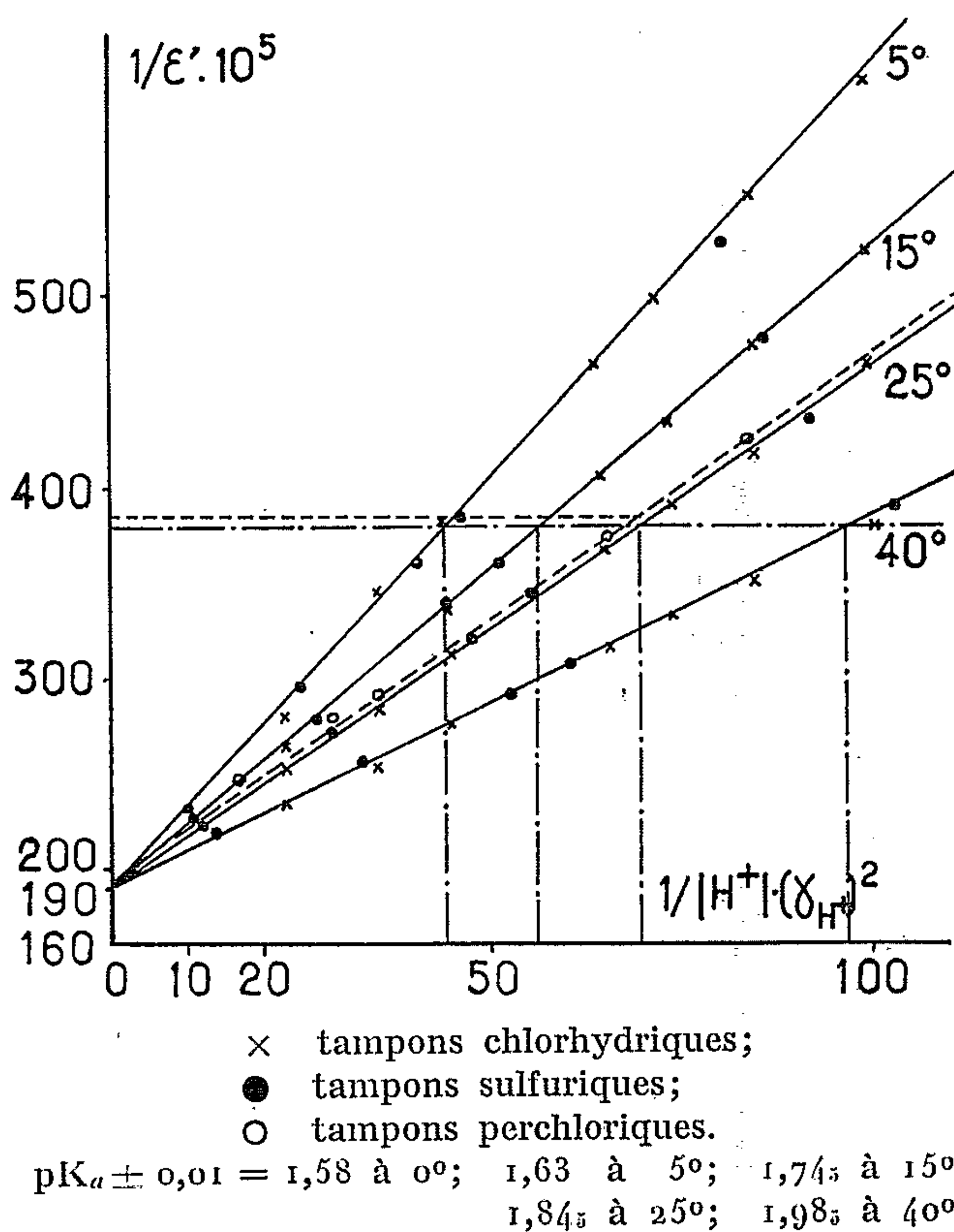
$$\text{(II)} \qquad K_a = \frac{(H^+).(SO_3H^-)}{(SO_2).[1 + K_h.(H_2O)]}.$$

Jusqu'ici, de nombreuses mesures par électrométrie et conductibilité ont donné des valeurs du cologarithme de K_a comprises entre 1,89 et 1,76 à 25°.

Nous avons préparé les solutions sulfureuses en faisant barboter sous azote, dans de l'eau distillée et dégazée, le gaz sulfureux préalablement purifié par liquéfaction, rectification et passage dans une solution acide saturée en chlorure de baryum. Les solutions, renouvelées chaque jour, étaient conservées sous azote, en flacons rodés, teintés et remplis complètement; les manipulations ont été faites dans une « boîte à gants ».

La concentration totale C_T en gaz sulfureux dissous était dosée par iodométrie selon la méthode indiquée par C. E. Maass [1]; des vérifications par dosage à la soude ont été faites également.

Notre travail constitue un développement de celui qui a été effectué à une seule température dans notre laboratoire par J. C. Guichard [2] et nous avons suivi la méthode de détermination des pK par spectrophotométrie mise au point par R. G. Bates [3].



× tampons chlorhydriques;
● tampons sulfuriques;
○ tampons perchloriques.

$pK_a \pm 0{,}01$ = 1,58 à 0°; 1,63 à 5°; 1,74₅ à 15°; 1,84₅ à 25°; 1,98₅ à 40°.

C_T étant compris entre 10^{-4} et 10^{-2} M et les pH entre 0 et 2,5, $(H_2O) = 1$; $\gamma_{SO_2} = 1$; $\gamma_{H_2SO_3} = 1$ et le seul anion présent est SO_3H^-; de sorte que (II) peut s'écrire

$$K_a = |H^+| \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_3H^-} \cdot V \qquad \text{(II')}$$

en posant

$$V = \frac{|SO_3H^-|}{|SO_2| \cdot [1 + K_h]}; \qquad \text{or} \quad V = \frac{C_T}{|SO_2| \cdot [1 + K_h]} - 1$$

et peut être déterminé par spectrophotométrie.

En effet, soient D la densité optique observée à 276 mμ et ε_0 le coefficient d'extinction moléculaire du constituant absorbant SO_2. On peut poser

$$\varepsilon' = \frac{D}{C_T} = \frac{\varepsilon_0 \cdot |SO_2|}{C_T}, \qquad \text{d'où} \quad V = \frac{\varepsilon_0}{1 + K_h} \cdot \frac{1}{\varepsilon'} - 1. \qquad \text{(III)}$$

En égalant les valeurs de V tirées de (II') et de (III), on a

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1+K_h}{\varepsilon_0} + \frac{1+K_h}{\varepsilon_0} \cdot K_a \cdot \frac{1}{|H^+| \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_3H^-}}.$$

On doit donc obtenir une droite en portant sur un graphique $1/\varepsilon'$ en ordonnées et l'expression variable $1/[|H^+| \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_3H^-}]$ en abscisses. L'extrapolation de $1/\varepsilon'$ aux très fortes acidités donne le terme inconnu $[1+K_h]/\varepsilon_0$ et K_a est égal à la valeur de la variable pour laquelle $1/\varepsilon'$ est le double de cette ordonnée à l'origine.

1. *Tampons chlorhydriques.* — Dans ce cas, $\gamma_{H^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma^{\pm}_{HCl}$ et $|H^+| = |HCl|$. Par conséquent, $K_a = |HCl| . [\gamma^{\pm}]^2 . V$. Les valeurs de $\gamma^{\pm}_{HCl}$ en fonction de la molalité et à diverses températures ont été prises dans les tables données par H. S. Harned et B. B. Owen ([5]). Les concentrations C_T étaient suffisamment faibles pour ne pas modifier sensiblement la concentration des ions H^+ du tampon, exception faite des tampons les moins acides pour lesquels une légère correction a dû être effectuée. Notons que l'absorption suit bien la loi de Beer à acidité constante. Les résultats aboutissent à l'obtention d'un faisceau d'isothermes rectilignes concourant au point d'abscisse nulle et d'ordonnée $190 . 10^{-5} \pm 1 . 10^{-5}$. Le coefficient d'extinction moléculaire apparent du gaz sulfureux dissous dans l'eau, $\varepsilon_0/[1+K_h]$ est donc égal à 525 ± 4 entre 0 et 40°.

L'effet de thermochromie banale observé étant négligeable ([6]) cette absence de variation en fonction de la température implique que K_h est, soit très petit par rapport à 1, soit constant dans les limites d'approximation de nos mesures :

$$\left[\frac{\Delta K_h}{\varepsilon_0}\right]_{0^\circ}^{40^\circ} \leq 2 . 10^{-5}, \qquad \text{soit} \quad \left[\frac{\Delta K_h}{1+K_h}\right]_{0^\circ}^{40^\circ} \leq 2 . 10^{-5} . 525 \# 0,01.$$

La valeur du cologarithme de K_a mesurée dans l'acide chlorhydrique ($1,84_5 \pm 0,01$ à 25°) est en bon accord avec les résultats des récentes mesures de conductibilité de A. J. Ellis et D. W. Anderson : 1,86 ([7]).

2. *Tampons perchloriques.* — Nous avons admis, pour les concentrations utilisées $|HClO_4| \leq 0,4$ M, que $\gamma^{\pm}_{HClO_4} = \gamma^{\pm}_{HCl}$ en nous référant à une mise au point de Don de Vault ([8]) et à des résultats de R. A. Robinson ([9]). Les mesures effectuées à 25° ont donné, à 0,01 près, un pK_a identique à celui qui avait été obtenu avec les tampons chlorhydriques.

3. *Tampons sulfuriques.* — Les $\gamma^{\pm}_{H_2SO_4}$, en fonction de la molalité et à diverses températures, ont été pris dans les tables de H. S. Harned et B. B. Owen ([5]). D'après la théorie de Debye et Hückel,

$$\text{Log}\,\gamma_{H^+} = \frac{1}{2} \text{Log}\,\gamma^{\pm}_{H_2SO_4}; \qquad \text{de plus,} \quad |H^+| = 2\,|H_2SO_4|.$$

Les résultats concordent parfaitement avec les précédents.

4. *Détermination de la chaleur d'ionisation.* — Nous appliquons la relation

$$\frac{(\partial \log K_a)_p}{\partial T} = \frac{-\Delta H}{RT^2},$$

ΔH est la variation d'enthalpie, T la température absolue et R la constante de Boltzmann. En portant $-\log K_a$ en fonction de $1/T$, nous obtenons des points bien alignés. La pente de cette droite donne

$$\Delta H_{273}^{313} = -3,9 \pm 0,1 \text{ kcal.}$$

Nos résultats sont en accord avec ceux de H. F. Johnstone et P. W. Leppla ([10]) qui ont trouvé par conductibilité 3,86 kcal.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) C. E. Maass et O. Maass, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1352.

([2]) J. C. Guichard, *Diplôme d'Études Supérieures de Sciences*, Paris, 12 décembre 1962.

([3]) R. G. Bates et R. Gary, *J. Res. N. B. S.*, 65 A, n° 6, 1961, p. 495-505.

([4]) H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Corp., 3e éd., New York, 1958, Table 11-4-1 A.

([5]) *Ibid.*, Table 13-11-1 A.

([6]) Ce qu'on vérifie en constatant que les courbes d'absorption ne sont pas sensiblement déformées lorsque la température est élevée de 0 à 40°.

([7]) A. J. Ellis et D. W. Anderson, *J. Chem. Soc. London*, 1961, p. 1765.

([8]) Don de Vault, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2561.

([9]) R. A. Robinson et O. J. Baker, *Trans. Proc. Roy. Soc. New-Zealand*, 76, 1946, p. 250.

([10]) H. F. Johnstone et P. W. Leppla, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2233.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de l'impulsion galvanostatique à la détermination des paramètres électrochimiques d'une électrode à gaz.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Eugène Levart, Arthur A. Pilla** et **Emmanuel Poirier d'Angé d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

Par l'analyse des courbes V = *f*(*t*) obtenues en soumettant une électrode monotubulaire $Ag/KOK/O_2$ à une impulsion galvanostatique, on constate que son comportement est identique à celui d'une ligne de transmission de type RC, fermée sur une résistance, et l'on prouve que la zone réactionnelle est pour cette électrode localisée au ménisque. On met ainsi en évidence l'intérêt des mesures en régime transitoire pour la détermination des paramètres d'un système électrochimique à champ non uniforme.

Dans une Note précédente (1), il a été montré qu'en examinant le comportement d'une ligne de transmission finie de type RC, soumise à une impulsion galvanostatique, il était possible de rendre compte des propriétés d'une électrode monotubulaire à gaz. Cette étude était motivée par l'équivalence existant entre une telle ligne de transmission et l'électrode considérée qui constitue le modèle élémentaire d'une électrode poreuse à triple contact (2).

Toutefois, trois hypothèses sont nécessaires pour justifier cette équivalence. Tout d'abord, les gradients transversaux de la tension doivent être suffisamment petits devant le gradient axial pour que l'utilisation d'un modèle unidimensionnel soit possible. Il est évident que l'emploi d'un tube dont le diamètre reste petit par rapport à sa longueur sera favorable à la réalisation de cette première condition.

La seconde hypothèse, relative au choix d'une ligne de type RC, fermée sur une résistance R_f trouve sa justification dans la localisation de la zone réactionnelle au niveau du ménisque, ainsi qu'il a été démontré pour beaucoup d'électrodes modèles [(3), (4), (5)] et plus particulièrement pour une électrode monotubulaire d'argent, polarisée cathodiquement en contact avec KOH et O_2 [(6), (7)]. La majeure partie de la surface de cette électrode étant rendue électrochimiquement inerte grâce à une polarisation stationnaire, le champ électrique y est homogène et, par conséquent, la résistance se répartit uniformément.

De même, la distribution des capacités le long du tube pourra être considérée comme sensiblement constante, tant que, compte tenu de la forme de la courbe électrocapillaire, l'écart maximal entre les polarisations locales restera faible.

Enfin la dernière condition d'équivalence implique que les paramètres caractéristiques de l'électrode, R, C et R_f doivent rester constants durant l'impulsion. C'est ainsi que l'invariance de la résistance R résultera naturellement de la stabilité de la hauteur et de la conductibilité de la

colonne électrolytique, stabilité qui peut effectivement être assurée à condition de choisir une impulsion d'amplitude faible, devant celle de la prépolarisation. Dans les mêmes conditions, les variations de capacité de double couche C et de résistance de polarisation R_f pourront aussi être négligées pendant toute la période transitoire.

Dans la présente Note, par l'analyse des courbes expérimentales $V=f(t)$, obtenues en soumettant une électrode monotubulaire $Ag/KOH/O_2$ à une impulsion galvanostatique, on se propose de déterminer les valeurs des paramètres R et C et de les confronter ensuite avec les valeurs calculées à partir de la résistivité de l'électrolyte, de la capacité spécifique et des caractéristiques géométriques de l'électrode. En effet, le diamètre du tube Ø et la hauteur de la colonne de liquide h peuvent être facilement mesurés pour les électrodes modèles utilisées, qui ont été spécialement conçues en vue de l'observation radiographique du ménisque ([8]). Connaissant R, on détermine ensuite la valeur de R_f à partir d'une mesure de polarisation en régime stationnaire.

L'exploitation des courbes $V=f(t)$, obtenues expérimentalement, se fait à l'aide des équations suivantes, établies précédemment pour la ligne de transmission ([1]) :

1° Pour les temps inférieurs à la valeur RC/π :

$$V(o, t) = 2 I_0 \sqrt{\frac{R}{\pi C}} \sqrt{t}, \tag{1}$$

2° Pour les temps supérieurs à RC/π :

$$V(o, t) = V_s - \left(V_s - \frac{I_0 R R_f}{R + 3R_f}\right) \exp - \frac{3t}{C(R+3R_f)}, \tag{2}$$

où

$$V_s = I_0 (R + R_f). \tag{3}$$

En retraçant en $\sqrt{t}$ la courbe expérimentale $V=f(t)$, on obtient, pour sa portion initiale, une droite dont la pente a pour expression

$$\frac{\Delta V}{\Delta \sqrt{t}} = 2 I_0 \sqrt{\frac{R}{\pi C}}. \tag{4}$$

Lorsque la courbe retracée en $\sqrt{t}$ s'écarte de plus de 5 % de cette droite, l'équation (2) pourra alors être utilisée sous la forme

$$\operatorname{Log}(V_s - V) = -\frac{3t}{C(R+3R_f)} + \operatorname{Log}\left(V_s - \frac{I_0 R R_f}{R+3R_f}\right). \tag{5}$$

L'expression (5) est linéaire en t et la pente de cette droite est donnée par

$$\frac{\Delta \operatorname{Log}(V_s - V)}{\Delta t} = -\frac{3}{C(R+3R_f)}. \tag{6}$$

La détermination de R, C et R_f se ramène donc à la résolution du système des trois équations (3), (4) et (6).

L'électrode monotubulaire et la cellule électrolytique utilisée sont analogues à celles décrites précédemment [3], la réaction étudiée étant encore la réduction de l'oxygène en milieu KOH 5 N sur l'argent. L'impulsion galvanostatique est fournie par un dispositif comprenant un amplificateur différentiel (Potentiostat PRT 500 SOLEA), commandé par le générateur d'impulsions d'un oscilloscope (555, Tektronix) sur l'écran duquel s'effectue l'observation des courbes $V = f(t)$ et $i = g(t)$. Préalablement à l'impulsion, l'électrode est polarisée cathodiquement par un courant continu d'une intensité comprise entre 10 et 50 μA. L'intensité du courant impulsionnel ne dépasse jamais 5 μA, elle est atteinte en moins de 2 μs. Dans tous les cas la durée de l'impulsion (environ 1 s) est limitée à l'obtention de l'état stationnaire.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Dimensions du tube.		R (Ω).		C (μF)		R_f (Ω)	
∅ (mm).	h (mm).	exp.	prévis.	exp.	prévis.	exp.	prévis.
0,71	19,8	1 020	950	47	35	5 650	5 720
0,93	16,1	495	445	32	37	4 115	4 165
0,93	22,7	570	615	46	53	2 475	2 430
0,93	25,2	655	690	64	60	3 505	3 470
0,93	32,1	910	880	87	75	2 990	2 930
0,93	35,1	1 045	955	96	82	3 860	3 950

L'examen de ce tableau montre qu'un bon accord existe entre les valeurs de R, C et R_f déterminées en régime transitoire et les valeurs prévisibles.

On peut en déduire que les hypothèses ayant permis d'assimiler l'électrode monotubulaire $Ag/KOH/O_2$ à une ligne de transmission paraissent justifiées. Plus particulièrement, l'hypothèse principale concernant la localisation de la zone réactionnelle au niveau du ménisque se trouve confirmée.

Lorsque des procédés tels que la radiographie ne peuvent être employés pour la mesure des dimensions internes de l'électrode, l'analyse de son comportement en régime transitoire s'avère être la seule méthode de détermination des paramètres électrochimiques du système. Il convient de souligner en particulier l'importance de cette méthode pour l'évaluation de la chute ohmique qui, dans de tels systèmes, ne peut être connue par aucun procédé direct [1].

Dès lors, on peut prévoir que cette méthode pourrait être avantageusement appliquée à l'étude des électrodes modèles de dimensions beaucoup plus petites et, par conséquent, à l'examen du comportement des électrodes poreuses à gaz, de conception industrielle. Bien entendu, la validité des hypothèses ayant servi au choix du schéma électrique équi-

valent devra alors être réexaminée, particulièrement en ce qui concerne la localisation de la zone réactionnelle.

Enfin, d'une façon plus générale, tous les systèmes électrochimiques à champ non uniforme pourraient être étudiés par une méthode analogue consistant à définir, dans une première phase, un circuit électrique équivalent au système considéré et à en analyser ensuite le comportement en régime transitoire, régime qui ne sera pas nécessairement celui de l'impulsion galvanostatique.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Angé d'Orsay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4256.

(2) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3394.

(3) F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 145 et 152.

(4) E. A. Grens, R. M. Turner et T. Katan, *Symposium on Fuel Cell Systems*, Amer. Chem. Soc., New York, 7, n° 4, 1963, p. 31.

(5) S. Palous et R. Buvet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1602.

(6) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3885.

(7) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Angé d'Orsay, Communication présentée à la 14e Réunion du C.I.T.C.E., Moscou, 1963.

(8) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 727.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la diffusion de l'argent au travers de la porcelaine Pythagoras.* Note (*) de Mlle **Monique Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

Bien qu'il existe de nombreuses électrodes de comparaison utilisables en milieu de sel fondu ([1]), peu donnent réellement satisfaction.

Au cours de ces dernières années une électrode d'argent de structure particulière a été proposée par MM. Rey, Danner et Abraham ([2]); elle semble présenter dans un large domaine de température une bonne réversibilité. Un des types de cette électrode est constitué par un fil d'argent plongeant dans le mélange eutectique sulfate de potassium-sulfate de lithium additionné de sulfate d'argent, les sels alcalins étant contenus dans une gaine de porcelaine Pythagoras, porcelaine étanche aux gaz jusqu'à 1700°C, inattaquable par les acides sauf l'acide fluorhydrique et résistant aux chocs thermiques. Un tube de verre pyrex soudé sur l'extrémité non fermée de la gaine permet une fermeture rapide et étanche de l'électrode. L'enveloppe constituée par la gaine et le tube de pyrex subit, avant son utilisation, le traitement de nettoyage suivant : lavages interne et externe au mélange sulfochromique chaud, à l'acide chlorhydrique, rinçage prolongé à l'eau distillée, séchage à 120°C pendant quelques heures. Le mélange eutectique $K_2SO_4 + Li_2SO_4, H_2O$ est préparé avec des produits Merck.

Cette électrode fonctionne de manière satisfaisante comme électrode de comparaison, cependant son mécanisme est mal connu. Le but du travail faisant l'objet de cette Note est d'apporter une contribution à l'étude de ce mécanisme en exposant les résultats d'une recherche sur la diffusion de l'argent à partir du mélange fondu interne, au cours de l'établissement du potentiel de cette électrode. Cette étude a été réalisée en utilisant de l'argent marqué.

On dispose à l'intérieur d'un four, sur un support, des creusets contenant des quantités connues du mélange eutectique $K_2SO_4 + Li_2SO_4, H_2O$, dans chacun de ceux-ci on place verticalement une gaine contenant une quantité déterminée de l'eutectique, puis on met le four en chauffe. Lorsque la température choisie (850°C) est atteinte depuis plusieurs heures on introduit très rapidement à l'intérieur des gaines une quantité connue de sulfate d'argent irradié dans un flux de neutrons, l'isotope formé étant ^{110}Ag, puis un fil d'argent. On scelle sous atmosphère d'argon le pyrex sur le fil. On prélève, à des temps déterminés, une petite quantité du mélange fondu entourant extérieurement chaque électrode. La mise en solution des fractions prélevées, dans des conditions déterminées, permet de doser l'argent par comptage de l'isotope radioactif. En comparant les activités des différents prélèvements avec celle d'un échantillon

témoin préparé dans les mêmes conditions, on peut connaitre la quantité d'argent contenue dans chacune des fractions prélevées et en déduire le poids d'argent ayant diffusé de la porcelaine vers les creusets.

Nous avons étudié, par cette méthode, l'influence de la concentration initiale en ions argent sur la diffusion; les électrodes utilisées sont constituées par des gaines de porcelaine de 1,5 mm d'épaisseur, les poids du

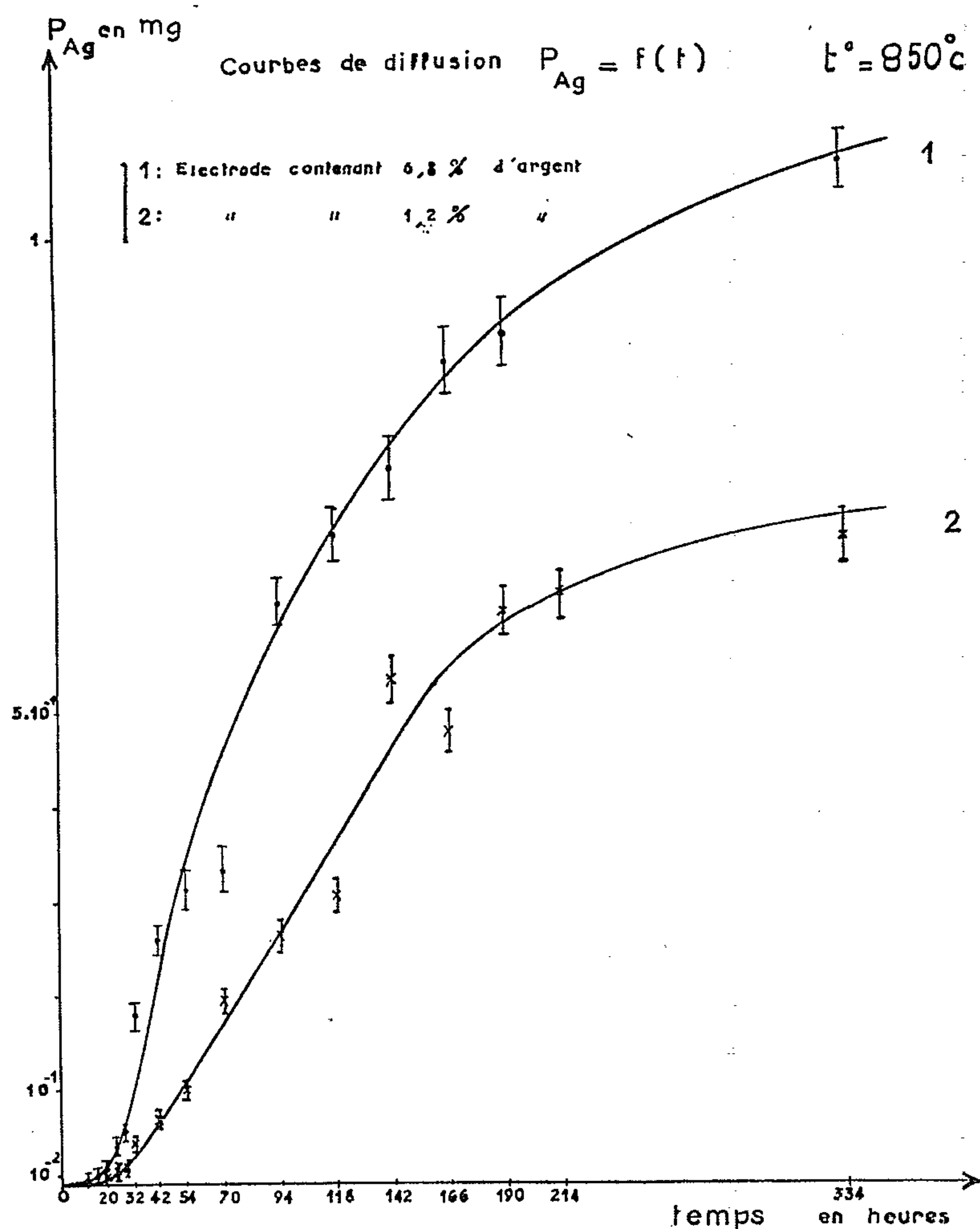


Fig. 1.

mélange eutectique contenu à l'intérieur et à l'extérieur des gaines sont les mêmes pour toutes, la concentration en Ag^+ dans le mélange interne initial par rapport au poids total de celui-ci varie avec chacune des électrodes.

Les figures 1 et 2 donnent les courbes obtenues avec trois électrodes 1, 2 et 3 (celle-ci n'est tracée que sur la figure 2) contenant respectivement 6,8, 1,2 et 3 % d'argent par rapport au poids total des sels fondus. Le poids d'argent ayant diffusé au travers de la porcelaine est porté en

abscisse et le temps en ordonnée. La durée de l'expérience est de 334 h. Sur les courbes on a fait figurer les erreurs maximales pouvant être commises, elles sont dues principalement aux importantes erreurs de comptage faites sur les mesures des très faibles activités.

Les résultats obtenus permettent de constater :

— Que l'argent diffuse au travers de la porcelaine, cette mise en évidence n'avait pu être obtenue par les méthodes d'analyse chimique.

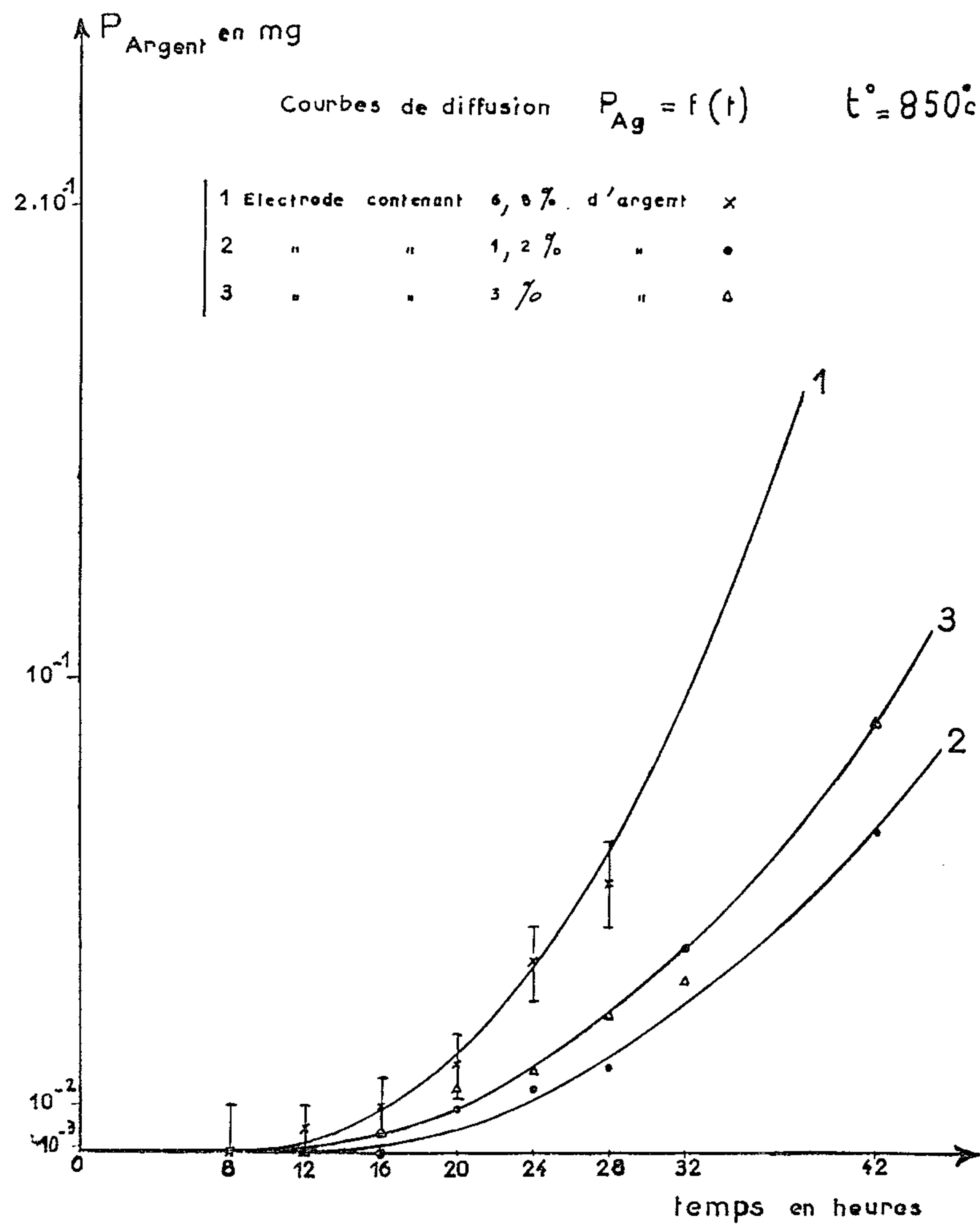


Fig. 2.

La diffusion de l'argent ne commence que 10 h environ après l'introduction de celui-ci, ce nombre d'heures ou « temps de passage » est d'autant plus élevé que la concentration initiale en argent est élevée.

Ce résultat s'accorde avec les observations faites par MM. Rey et Danner et peut même les expliquer. Ces derniers ont trouvé que les électrodes demandaient environ 8 à 10 h de fonctionnement pour atteindre leur équilibre et donner un potentiel constant à $\pm$ 5 mV. Les temps de diffusion et de mise en équilibre coïncidant sensiblement, nous pensons que le

potentiel de l'électrode n'atteint sa valeur stable que lorsque l'argent a diffusé dans la porcelaine, la gaine de porcelaine jouant le rôle d'un électrolyte de jonction.

— Que la quantité d'argent sortant d'une électrode croît avec la quantité initiale introduite mais non proportionnellement.

— Que l'argent diffuse en très faible quantité. Le rapport maximal obtenu entre la quantité d'argent sortant d'une électrode et celle qui a été introduite est de 1/228 au bout de 300 h lorsque la proportion d'argent par rapport à la totalité des sels fondus dans l'électrode est de 7 %, la porcelaine ayant une épaisseur de 1,5 mm.

Ce résultat corrobore l'observation suivante : les électrodes accusent une dérive de quelques millivolts au bout de quelques centaines d'heures, auparavant la tension est constante. En effet la non-influence de la diffusion sur la tension s'explique par la très faible valeur de cette diffusion, le rapport précédemment indiqué de 1/228 introduit une variation de potentiel de 0,2 mV pour 300 h de fonctionnement. Lorsque la durée d'utilisation augmente, la concentration de l'argent finit par devenir suffisamment différente de celle qui existe à l'origine pour donner une variation du potentiel. On peut donc dire que les électrodes étudiées « s'usent » et que leur durée de vie est limitée à quelques centaines d'heures.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. Petit, *Thèse 3e Cycle*, Paris, 1963. Références de 9 à 56.

(2) M. Rey, G. Danner et M. Abraham, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2868.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la cinétique d'oxydation du zirconium.* Note (*) de MM. **Gérard Béranger** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant une méthode gravimétrique discontinue nous avons pu montrer que la cinétique d'oxydation du zirconium, dans l'oxygène pur sous pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 550 et 850°C est voisine d'une loi parabolique. Ce résultat peut être interprété à l'aide des lois de la diffusion.

Nous avons étudié l'oxydation du zirconium dans l'oxygène pur afin de préciser la cinétique du phénomène dans le domaine de température 550-850°C sous pression atmosphérique pour des durées d'une centaine d'heures environ.

Le tableau I donne la teneur en impuretés (en 10^{-6}) du zirconium

TABLEAU I.

Ni	10	B	0,5
Na	30	Cr	90
Mn	10	O_2	800
Hg	20	Ni	437
Al	100	H_2	24
Ti	20	Hf	200
Fe	1 000	Ca	200
Cu	25	K	30
Si	425		

Les essais d'oxydation ont été réalisés sur des échantillons parallélépipédiques ($15\times10\times1$ mm). Tous les échantillons abrasés mécaniquement jusqu'au papier 600 ont ensuite été recuits pendant 2 h à 800°C sous une pression de 10^{-6} mm de mercure. Après ce traitement de recristallisation, chaque échantillon était dégraissé à l'acétone puis poli chimiquement dans un bain fluonitrique (HF 10 %, HNO_3 45 %, H_2O 45 %). Cette préparation chimique doit être réalisée dans des conditions rigoureuses car l'état de surface initial du métal influe considérablement sur le processus d'oxydation. Avant l'essai de corrosion chaque échantillon soigneusement mesuré était pesé à 1/100 de milligramme près. En fin du traitement d'oxydation, l'échantillon était trempé à l'air puis pesé afin de connaître l'augmentation de poids au cours de l'essai et de déterminer ainsi la cinétique totale du phénomène à une température donnée, mesurée à $\pm$ 2°C. Les résultats gravimétriques obtenus pour l'ensemble des températures considérées sont représentés sur la figure 1. Afin de trouver la loi du phénomène, nous avons construit les transformées logarithmiques des courbes précédentes (*fig.* 2). On vérifie ainsi que l'oxydation du zirconium dans les conditions étudiées peut être représentée par l'expression

$$m^n = kt$$

m, gain de poids exprimé en milligrammes par centimètre carré;
t, temps exprimé en secondes;
k, constante de vitesse.

La cinétique d'oxydation est unique pour toute la durée des essais et dans tout le domaine de température considéré. L'inverse de la pente des droites tracées sur la figure 2 représente l'exposant *n* qui caractérise la cinétique du phénomène. On constate que la valeur de *n* varie légèrement autour d'une valeur moyenne de 2,3 selon l'isotherme envisagée

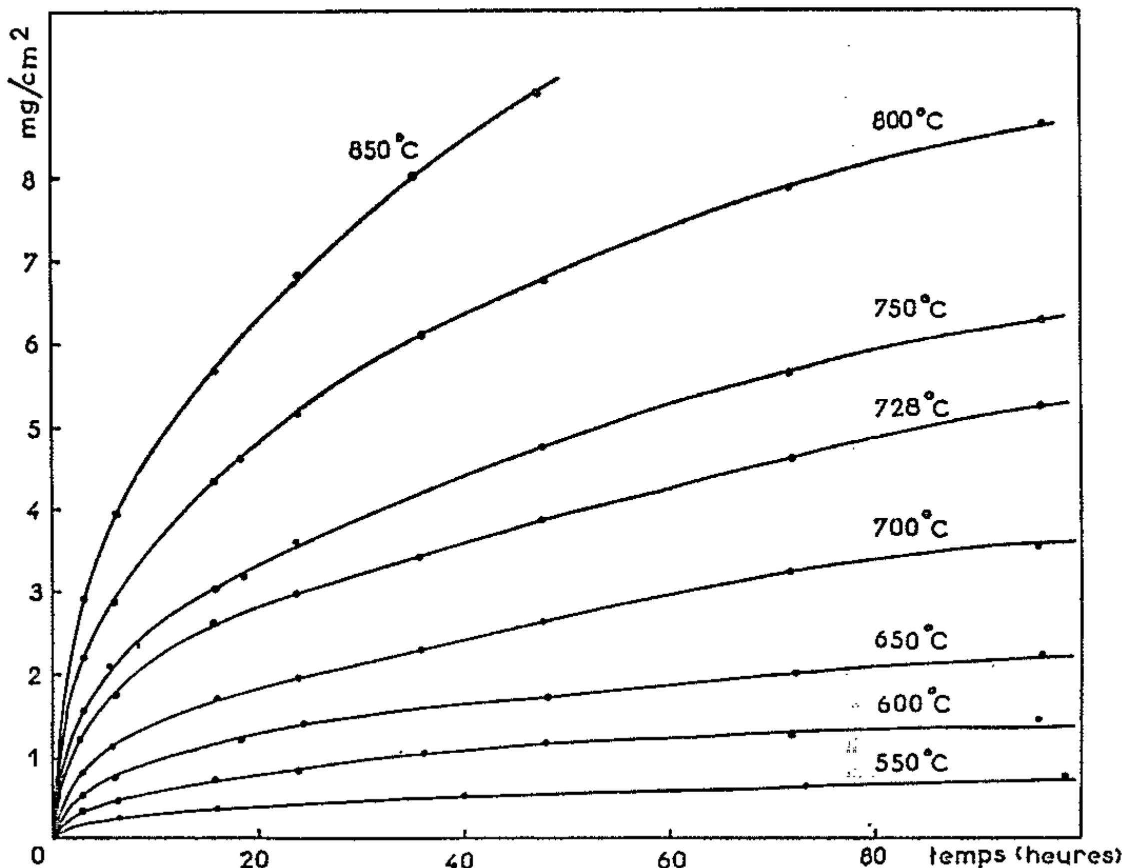


Fig. 1. — Isothermes d'oxydation.

(tableau II). Cette valeur non entière de *n* n'est pas liée à la teneur en impuretés du métal : nous avons obtenu les mêmes valeurs de *n* sur du zirconium van Arkel de haute pureté oxydé par exemple à 750 et 800°C.

TABLEAU II.

Température (°C)	550.	600.	650.	700.	750.	800.	850.
n	2,25	2,21	2,35	2,40	2,42	2,40	2,36

On en déduit que la cinétique du phénomène pour tout le domaine de température étudié est proche d'une loi parabolique. Ce résultat est en accord avec divers travaux publiés [(1), (2)]. Par contre, pour d'autres auteurs la cinétique d'oxydation du zirconium dans des conditions identiques répondrait à une loi cubique [(3) à (6)].

Lors de l'oxydation du zirconium dans l'oxygène pur il y a simultanément formation d'une couche d'oxyde en surface et diffusion d'oxygène dans le métal sous-jacent. Ces deux phénomènes ne sont liés que par des conditions d'équilibre à l'interface métal-oxyde. En étudiant la cinétique d'oxydation, on intègre les deux phénomènes précédents. La totalité de l'oxygène diffuse dans l'oxyde depuis l'interface oxygène-oxyde jusqu'à

l'interface métal-oxyde où il y a compétition entre la formation de la zircone et la mise en solution de l'oxygène dans le métal. Il en résulte que la vitesse de la réaction globale est proportionnelle au coefficient

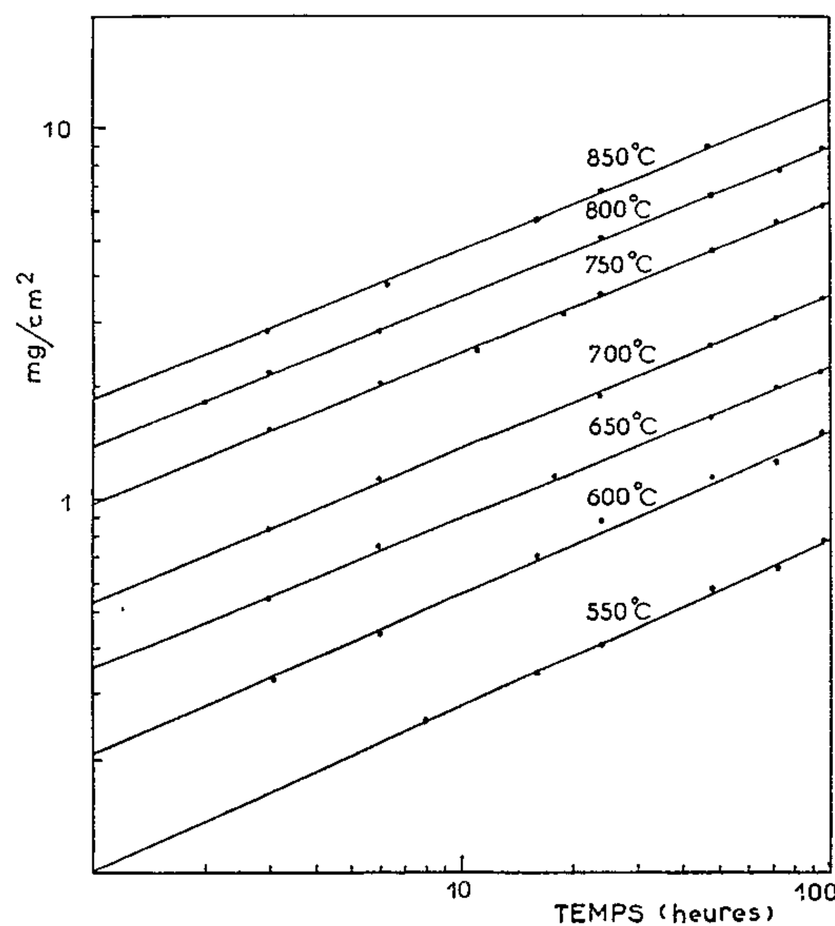


Fig. 2. — Transformées logarithmiques des courbes représentées sur la figure 1.

de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde formé; par suite ce phénomène de diffusion impose sa vitesse à la réaction globale. En appliquant les calculs de la théorie de Wagner (7) sur la diffusion dans une phase homogène

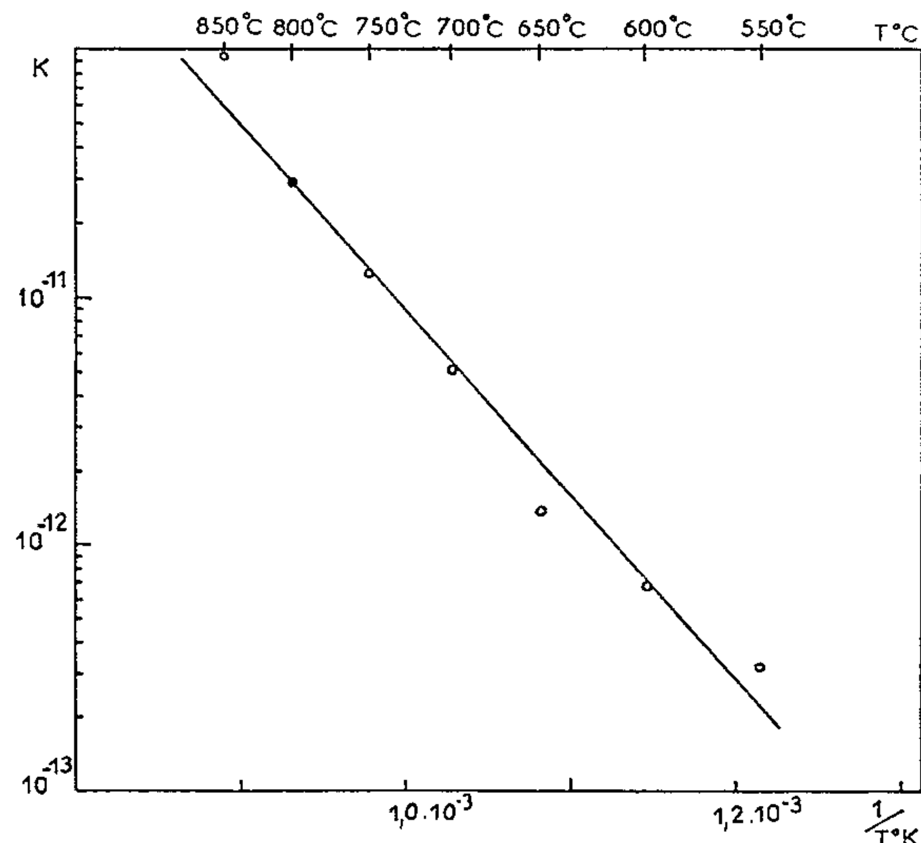


Fig. 3. — Variations avec la température de la constante de vitesse k [exprimée en $(mg/cm^2)^n s^{-1}$].

avec formation d'une seconde phase se développant à partir de la surface on est conduit à admettre que si l'oxydation du zirconium répond bien à ce modèle, la cinétique de la réaction globale est représentée par une loi

parabolique. Cette conclusion théorique est en accord avec les résultats expérimentaux de notre travail.

La constante de vitesse k doit répondre à l'équation d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

T, température absolue;
R, constante des gaz parfaits;
Q, énergie d'activation.

On peut connaître l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation en portant graphiquement $\log k$ en fonction de $1/T$ (*fig.* 3). On peut remarquer sur ce graphique une certaine dispersion expérimentale; cependant les différentes valeurs sont situées sur une droite unique ce qui vérifie la relation précédente. La pente de la droite permet de calculer l'énergie d'activation. La valeur ainsi déterminée est d'environ 34 000 cal/mole, valeur qui est proche de celle déterminée par certains auteurs ([1]) pour la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde formée à la surface du métal, ce qui corrobore l'hypothèse que ce dernier phénomène est celui qui détermine la vitesse de la réaction globale.

En conclusion, à partir des lois de la diffusion nous avons pu donner une interprétation théorique de l'oxydation du zirconium en accord avec nos résultats expérimentaux et montrer que la cinétique globale du phénomène correspond à une loi parabolique.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) J. Debuigne et P. Lehr, Conférence sur la corrosion des matériaux pour réacteurs, Salzbourg, 4-9 juin 1962.
([2]) D. Cubicciotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4138.
([3]) H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel et D. F. Fischer, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 506.
([4]) J. Belle et M. W. Mallett, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 339.
([5]) E. A. Gulbransen et F. K. Andrew, *J. Metal.*, 9, 1957, p. 394.
([6]) M. Perdereau et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4665.
([7]) C. Wagner cité dans W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1960.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur un eutectique oxycarbure-dioxyde d'uranium.* Note (*) de MM. **Pierre-Lazare Blum** et **Jean-Pierre Morlevat**, transmise par M. Louis Néel.

L'existence d'un eutectique dioxyde-oxycarbure dans le ternaire dioxyde d'uranium-monocarbure d'uranium-uranium métal a été mise en évidence. La température de fin de solidification a été trouvée égale à celle de l'eutectique uranium-carbure d'uranium.

A la suite de travaux antérieurs concernant l'étude du système $U-UO_2$ par la méthode de saturation (1), nous avons été amenés à étudier par la même méthode le système $U-UO_2-UC$.

On travaille dans un four à induction, équipé d'un suscepteur en graphite et sous atmosphère d'argon purifié. Si l'on maintient dans ce four, à une température voisine de 2 000°C, un creuset de dioxyde d'uranium contenant de l'uranium métallique et du monocarbure UC, on obtient, après refroidissement rapide, d'une part, un lingot central d'uranium pouvant renfermer du monocarbure non dissous, et d'autre part, un dépôt recristallisé situé entre le creuset et le lingot d'uranium.

L'examen radiocristallographique et métallographique de ce dépôt montre qu'il est constitué par un mélange de dioxyde et d'oxycarbure d'uranium. Si le maintien en température a été suffisamment long (7 à 8 h au moins pour un échantillon de quelques grammes), le paramètre cristallin de l'oxycarbure ne présente pas de dispersion, et vaut $4{,}949 \pm 0{,}0005$ Å, valeur qui correspond bien à celle trouvée [(2), (3)] pour l'oxycarbure d'uranium saturé en oxygène, en présence de dioxyde d'uranium.

Si le refroidissement a été assez rapide, on observe localement l'aspect caractéristique d'un eutectique binaire dioxyde d'uranium-oxycarbure d'uranium.

La localisation de cet eutectique dans des zones relativement peu étendues de l'échantillon, résulte probablement de la très faible mouillabilité du dioxyde par l'uranium. Le dioxyde tend alors à être rejeté du bain au cours du refroidissement, beaucoup plus rapidement et complètement que l'oxycarbure, ce qui explique aussi la baisse de teneur en dioxyde observée de la périphérie vers le centre de l'échantillon.

L'eutectique dioxyde-oxycarbure d'uranium a été observé, soit sous forme lamellaire (*fig.* 1), soit sous forme de baguettes d'oxycarbure dans une matrice de dioxyde (*fig.* 2). Dans ce deuxième cas, une attaque nitrique-acétique de l'échantillon révèle la présence de traces d'uranium libre. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Tillor (4) et Chadwick (5), selon lesquels la présence d'une impureté transformerait un eutectique primitivement lamellaire en eutectique à baguettes, la

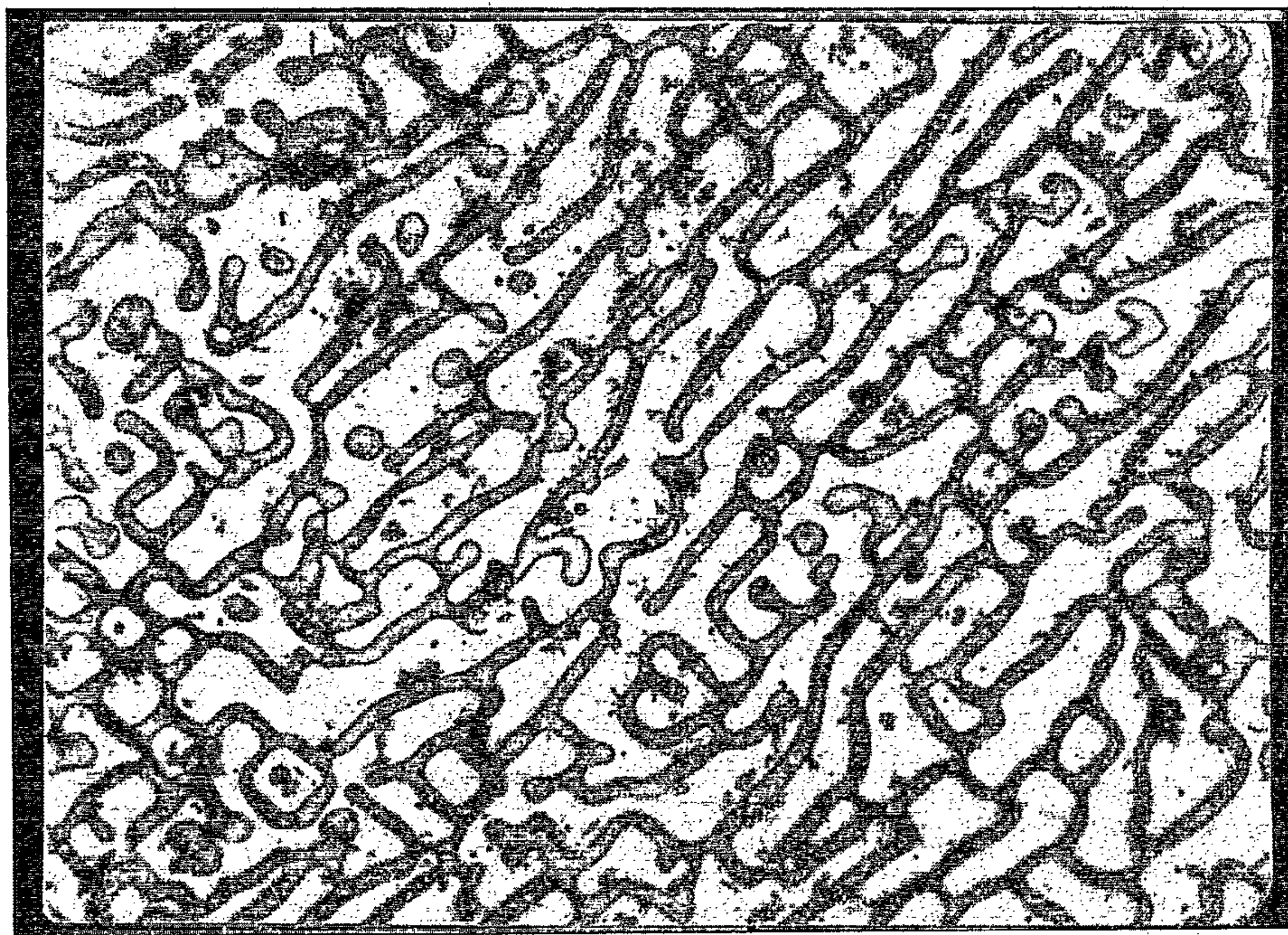


Fig. 1 (G × 800). — Eutectique lamellaire.
Oxycarbure coloré en gris sombre par attaque nitrique-acétique.
Dioxyde en gris clair.

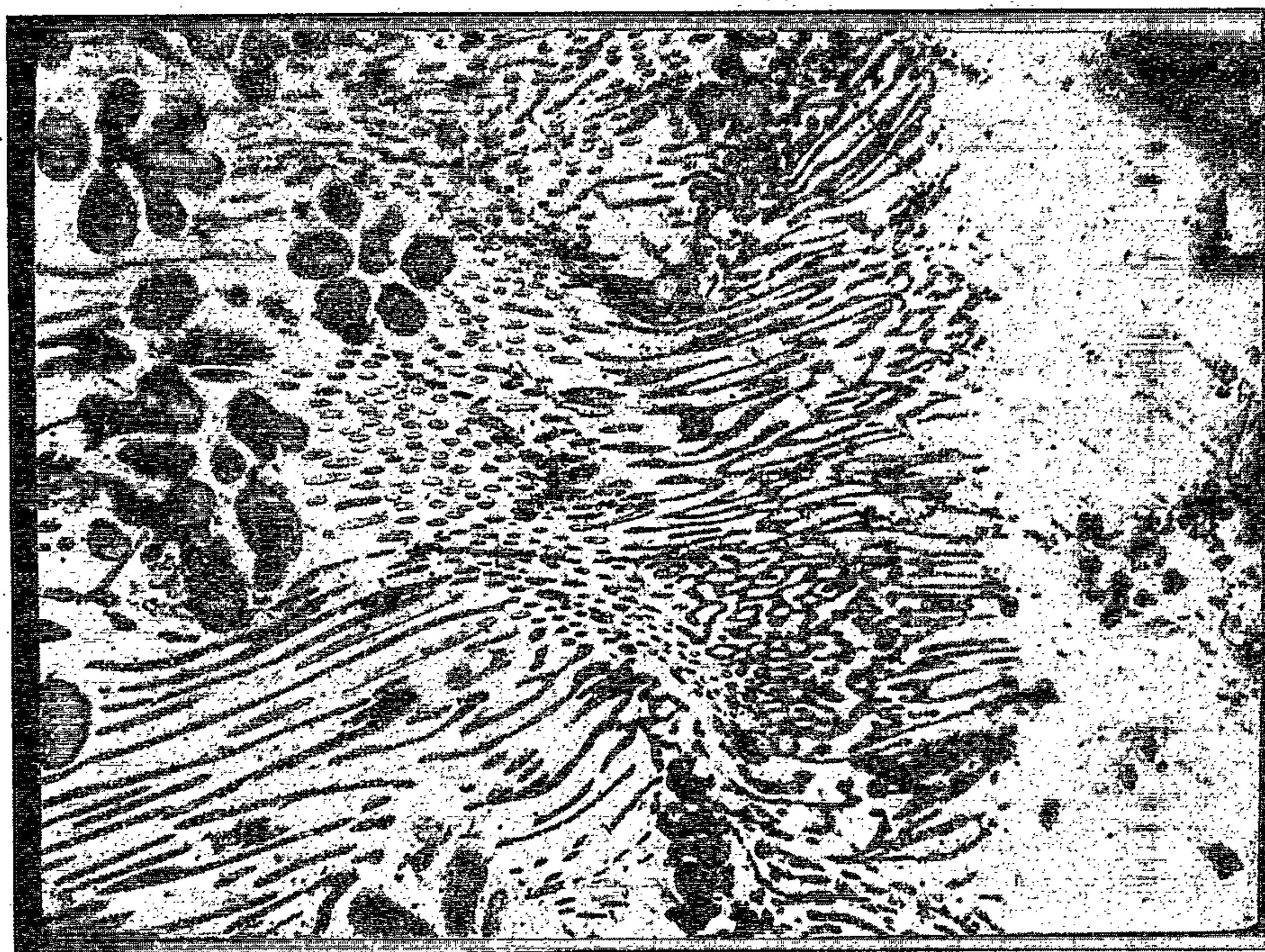


Fig. 2 (G × 100). — Eutectique en bâtonnets. Oxycarbure coloré en gris foncé.
Dioxyde en gris clair. Traces d'uranium libre, en blanc.

phase dispersante étant celle où l'impureté est la plus soluble. S'il en est bien ainsi, l'uranium serait donc plus soluble dans le dioxyde que dans l'oxycarbure.

L'eutectique dioxyde-oxycarbure d'uranium n'ayant été obtenu que localement, le dosage par voie chimique des deux constituants n'a pu être réalisé. Néanmoins, une estimation planimétrique des micrographies a permis, après correction de densité, de fixer entre 45 et 50 % la proportion en masse d'oxycarbure saturé dans l'eutectique. La teneur en dioxyde dans cet eutectique est donc comparable à celle observée dans l'eutectique dioxyde d'uranium-nitrure d'uranium ([6]).

L'analyse thermique différentielle du système a pu être réalisée à l'aide d'un creuset en dioxyde d'uranium contenant de l'uranium métal et du monocarbure et d'une référence en dioxyde UO_2 fritté, posés sur des couples thermoélectriques tungstène-tungstène rhénié étalonnés à l'aide du point de fusion de l'or. Elle a montré que la présence d'oxygène dans le bain liquide ne modifie pas la température de fin de solidification du mélange U + UC, trouvée voisine de 1117°C par Blumenthal ([7]). On est donc conduit à admettre l'existence, dans le ternaire uranium-dioxyde d'uranium-monocarbure d'uranium, d'une vallée eutectique binaire, correspondant au dépôt simultané de dioxyde et d'oxycarbure d'uranium saturé en oxygène, et aboutissant, aux erreurs d'expérience près, au point eutectique binaire du diagramme U-UC, selon Blumenthal.

Une étude est actuellement en cours pour déterminer par une méthode de saturation la forme des nappes du liquidus, de part et d'autre de la vallée eutectique.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) P. L. Blum, Ph. Guinet et H. Vaugoyeau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3401.
([2]) P. Magnier, *Thèse* (sous presse).
([3]) F. Anselin, *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell, 1963.
([4]) W. A. Tillor, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 56.
([5]) Chadwick, *J. Inst. Metals*, 91, 1963, p. 298.
([6]) P. L. Blum et Ph. Guinet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1053.
([7]) B. Blumenthal, *Symposium de Stockholm sur la métallurgie des matériaux nucléaires*, 1959; *Nuclear Science Abstract*, 13, 1959, p. 1948.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

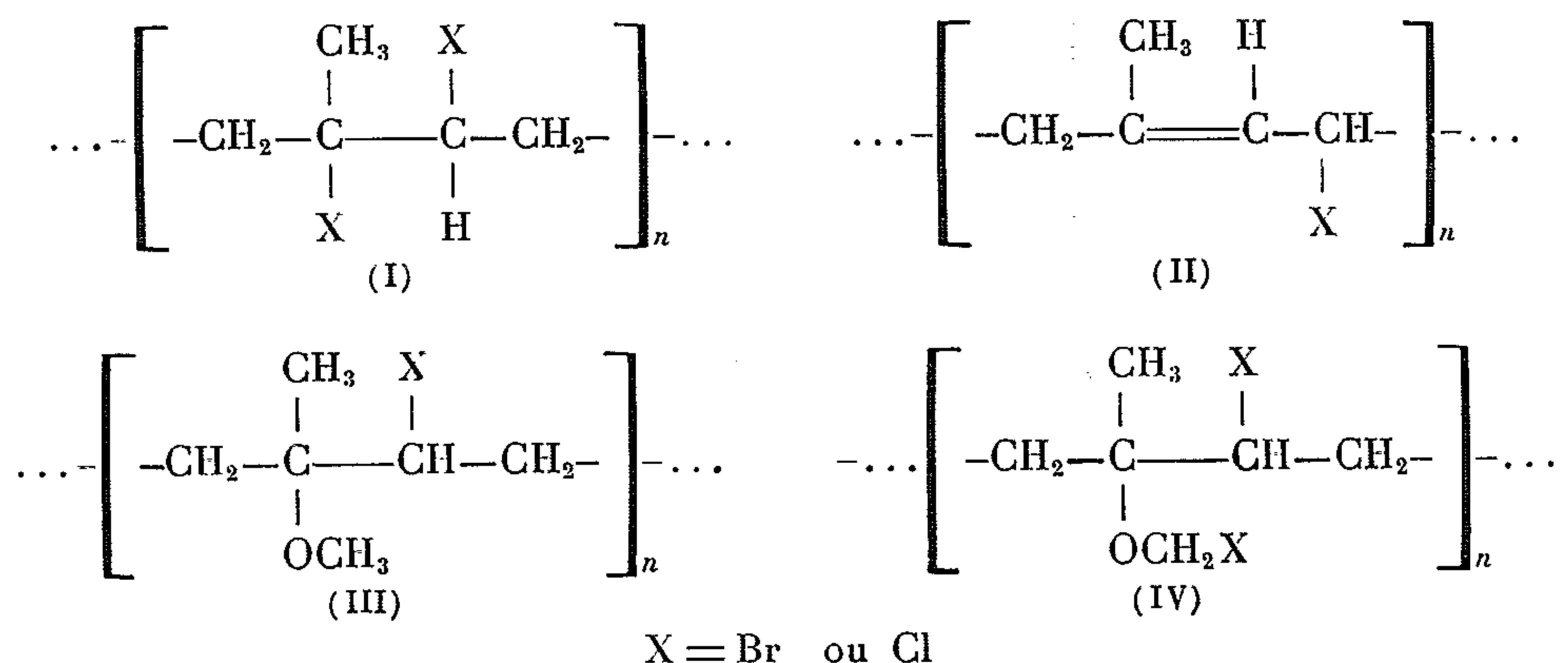
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Halogénométhoxylation des polyisoprènes-1.4* cis. Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Henri Gueniffey**, présentée par M. Georges Champetier.

La possibilité de fixer sur les polyisoprènes-1.4 *cis* un seul atome d'halogène par double liaison carbone-carbone a été étudiée. Des dérivés halogénométhoxylés macromoléculaires ont été obtenus, leur structure et leurs propriétés ont pu être en partie élucidées. Les réactions d'halogénométhoxylation permettent d'atteindre la quasi-totalité des liaisons éthyléniques sans provoquer de cyclisations intramoléculaires.

La fixation de brome sur les doubles liaisons polyisopréniques a été étudiée par Bloomfield ([1]), Gowans et Clark ([2]). Bloomfield a également réalisé la fixation de brome sur les carbones α-méthyléniques par l'intermédiaire de la N-bromosuccinimide ([1]). Les résultats obtenus paraissent difficiles à interpréter.

La fixation d'un seul atome d'halogène par double liaison ne paraît pas avoir été étudiée dans le cas des polyènes macromoléculaires. Ce genre d'addition nécessiterait l'action simultanée d'ions Br^+ et d'ions HO^-, RO^- ou RCO_2^-, ces derniers ayant tendance à se fixer sur les carbones δ^+ de la chaîne, de préférence aux ions Br^-. Ainsi, le méthyl-2 butène-2 considéré comme l'un des modèles possibles de la structure polyisoprénique a pu être transformé en bromo-3 méthoxy-2 méthyl-2 butane ([3]). Il semble donc *a priori* que les polyisoprènes soient favorables à de telles réactions. Divers réactifs nucléophiles ont été essayés en présence de bromonium, toutefois la présente Note sera limitée à l'étude de l'attaque par les ions méthoxylés.

Il existe plusieurs façons de résoudre le problème posé ci-dessus. Le procédé le plus simple en apparence consiste à former des ions X^+ et X^- en présence d'ions CH_3O^-, cependant, il faut s'attendre à ce que l'action concurrentielle entre ces derniers conduise à un mélange sur le même squelette carboné de motifs dihalogénés et halogénométhoxylés.



Il convenait donc, tout d'abord, de vérifier ces prévisions avant d'aborder d'autres procédures. L'action du brome sur le polyisoprène-1.4 *cis* en solution chloroformique très diluée et en présence de méthanol, conduit à l'obtention de substances macromoléculaires dans lesquelles dominent les motifs dibromés du type (I). De plus, la formation de HBr entraîne des cyclisations partielles de chaînes, voire même des additions d'hydracide sur quelques doubles liaisons. Les résultats mentionnés au tableau I confirment bien ce qui précède ([4]).

L'action du brome en présence de méthylate de sodium doit en principe permettre d'éliminer l'ion Br^- sous forme de NaBr insoluble dans le solvant, mais la formation de HBr ne pourra sans doute pas être évitée. Les résultats obtenus mettent en évidence une notable proportion de motifs bromo-méthoxylés du type (III).

TABLEAU I.

Réactifs	Durée de la réaction (mn).	Détermination analytique C %.	H %.	Br %.
Br_2 seul	60	26,87	3,51	68,57
$Br_2 + CH_3OH$	5	31,52	4,49	62,19
	15	27,51	3,91	67,15
	60	27,53	3,65	67,75
$Br_2 + CH_3ONa$	60	36,05	5,0	51,73
Théorie: Structure (I)	-	26,31	3,50	70,17
Théorie: Structure (III) X = Br	-	40,22	6,17	44,6

Cette étude préliminaire confirme bien la nécessité d'éviter la formation des ions Br^- si l'on tient à obtenir des chaînes macromoléculaires ne comportant que des motifs halogénométhoxylés du type (III). Par analogie avec les réactions décrites par Meinel ([5]) dans le cas des substances oléfiniques simples, on a utilisé des N-haloamides, des N-halosulfonamides, voire même certains perhalogénures, toujours en présence de méthanol dilué dans le solvant du haut polymère considéré.

Les N-bromoacétamide (NBA) et succinimide (NBS) en présence de méthanol sont apparemment les meilleurs réactifs de bromométhoxylation. La structure (III) se forme alors à raison de 95 à 98 % avec seulement une très petite proportion de motifs du type (I). La N-bromosuccinimide a une certaine tendance toutefois, à donner quelques motifs possédant la structure (II). La NN-dibromo-*p*-aminobenzènesulfonamide donne quelques réactions secondaires et le taux d'azote, dans les produits obtenus, peut atteindre 2 %. Les perhalogénures : perbromures de pyridine (THP) et de phényltriméthylammonium (PTT), conduisent à un mélange de motifs des types (I) et (III).

TABLEAU II.

Réactif.	Solvant.	Déterminations analytiques. C %.	H %.	Br %.
CH_3OH + NBA	$HCCl_3$	39,18	5,95	45,4
	CCl_4	39,16	5,75	45,6
CH_3OH + NBS	$HCCl_3$	38,25	5,63	45,63
	CCl_4	40,33	6,0	44,22
CH_3OH + p-$H_2N-C_6H_4-SO_2NBr_2$	$HCCl_3$	40,11	5,34	45,06
CH_3OH + THP	$HCCl_3$	33,2	4,7	52,07
CH_3OH + PTT	$HCCl_3$	34,44	5,38	50,06

Le produit obtenu par action de la N-bromoacétamide et du méthanol est traité par un excès de méthanol et la suspension de polyisoprène bromométhoxylé est précipitée par $CaCl_2$. Après redissolution et reprécipitation, on obtient une substance macromoléculaire ayant essentiellement la structure (III). La quantité de N-bromoacétamide joue un rôle important dans la réaction, si on l'utilise à raison de deux fois la quantité stœchiométrique, on observe une augmentation notable du brome fixé après une réaction de longue durée et il faut admettre la formation de motifs du type (IV). En utilisant CCl_4 comme solvant au lieu de $HCCl_3$, la prédominance de (III) ne semble pas en être affectée. Avec la N-chloroacétamide en milieu CCl_4 il se forme une substance chlorométhoxylée dont la séparation et la purification sont assez faciles.

	C %.	H %.	Cl %.
Trouvé	53,38	8,0	27,2
Théorie (structure III : X = Cl)	53,53	8,17	26,39

Le spectre infrarouge des produits obtenus confirme leur structure. Les bandes d'insaturation disparaissent à 1660 et 833 cm^{-1}, les bandes à 2 800 cm^{-1}, puis entre 1050 et 1100 cm^{-1} montrent la présence des groupements —OCH_3 et des liaisons C—O—C, enfin la bande à 800 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons $\mathrm{H}\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}\mathrm{Br}$.

Les dérivés bromométhoxylés se présentent sous forme de poudres blanches solubles dans le chloroforme, le tétrahydrofuranne, l'anisole, peu soluble dans les sulfure et tétrachlorure de carbone et les hydrocarbures aromatiques. Les dérivés chlorométhoxylés solubles dans les mêmes solvants possèdent apparemment des propriétés viscoélastiques. Les différences constatées entre les dérivés chlorés et bromés peuvent être imputées à des effets d'encombrement. Dans les deux cas, la mobilité est très réduite autour de l'axe formé par les carbones 2 et 3 (rigidité rappelant celle d'une double liaison), il n'en est pas de même pour la rotation autour des

carbones 1 et 4 reliant deux motifs voisins. Dans le cas des dérivés bromo-méthoxylés la rotation ne peut être que de 120°, tandis que pour les chlorométhoxylés elle serait de 240°.

Les dérivés bromométhoxylés sont assez peu stables, ils présentent un méthoxyle sur carbone tertiaire et un brome sur carbone secondaire en β de la fonction éther. Ils se décomposent lentement à température ordinaire et plus rapidement par chauffage dès 60°C. Ils présentent une remarquable aptitude à donner des ponts intermoléculaires : la réaction avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium forme très rapidement une substance insoluble dans tous solvants, produite par des réactions de Friedel-Crafts intermoléculaires. Avec le zinc il se produit également des réticulations.

La reconstitution des doubles liaisons entre les carbones 3 et 4 a été tentée par débromhydratation dans la diméthylformamide en présence de bromure de lithium. Il se produit à la fois l'élimination de HBr et de CH_3OH. Le produit formé renferme des doubles liaisons conjuguées à la fois dans la chaîne et en latéral ainsi que des motifs bromo-méthoxylés non attaqués, ce qui peut être rapproché de la débromhydratation des polybutadiènes (6).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) G. F. Bloomfield, *J. Chem. Soc.*, 43, 1944, p. 114.
(2) W. J. Gowans et F. E. Clark, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 529.
(3) E. Schmidt, W. V. Knilling et A. Ascherl, *Ber. derdeutsch. Chem. gesel.*, 59, 1926, p. 1279.
(4) K. Meinel, *Ann. Chem.*, 510, 1934, p. 129.
(5) K. Meinel, *Ann. Chem.*, 516, 1935, p. 235.
(6) C. Pinazzi, H. Gueniffey et J. Brossas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4982.

(*Faculté des Sciences de Caen,*
Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C. S. U., Le Mans.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption de l'hydrogène sur les métaux de la famille du platine. Mise en évidence de l'existence de transitions entre différents types de liaison platine-hydrogène.* Note (*) de M. **René Vaucher** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant la méthode potentiostatique transitoire, il est possible de mettre en évidence le fait que les liaisons platine-hydrogène de faible énergie se transforment progressivement en des liaisons de plus grande énergie. Ces phénomènes permettent de proposer une interprétation de la désactivation des catalyseurs d'hydrogénation et de leur régénération par l'oxygène.

Dans le domaine de la chimisorption de l'hydrogène sur les surfaces métalliques, des études entreprises par différents auteurs ont montré l'existence de plusieurs types de liaison métal-hydrogène se différenciant macroscopiquement par leur énergie [(1) à (4)]. Ces mêmes phénomènes ont été observés lors d'investigations électrochimiques [(5) à (11)]. En particulier, les études entreprises sur les métaux de la famille du platine, à l'aide de méthodes potentiostatiques transitoires, laissent entendre que les maximums d'intensité observés sont attribuables à ces différents types de liaison.

Ayant repris ces recherches électrochimiques, nous avons constaté qu'il se produisait, en fonction du temps, des modifications dans la répartition des quantités d'hydrogène adsorbé sur le platine, ce qui semblerait indiquer l'existence de transitions d'un type de liaison à l'autre. Ces modifications apparaissent dès la température ambiante, mais elles sont plus nettement mises en évidence lorsqu'on opère à température plus élevée. Nous décrirons sommairement les premiers résultats obtenus qui semblent par ailleurs susceptibles de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes constatés dans la catalyse des réactions d'hydrogénation.

Nous avons effectué nos expériences à l'aide de la méthode potentiostatique transitoire appliquée à des électrodes de platine platiné. La vitesse de balayage de potentiel était de 0,5 V/mn. L'électrolyte utilisé était l'acide orthophosphorique 3 N et nous avons vérifié qu'on obtenait des résultats comparables avec de l'acide sulfurique et de l'acide perchlorique. La solution était dégazée par bullage d'argon pur, l'hydrogène ne se trouvant alors que sous forme ionique dans l'électrolyte ou sous forme adsorbée sur l'électrode. Tous les essais ont été effectués à 70°C.

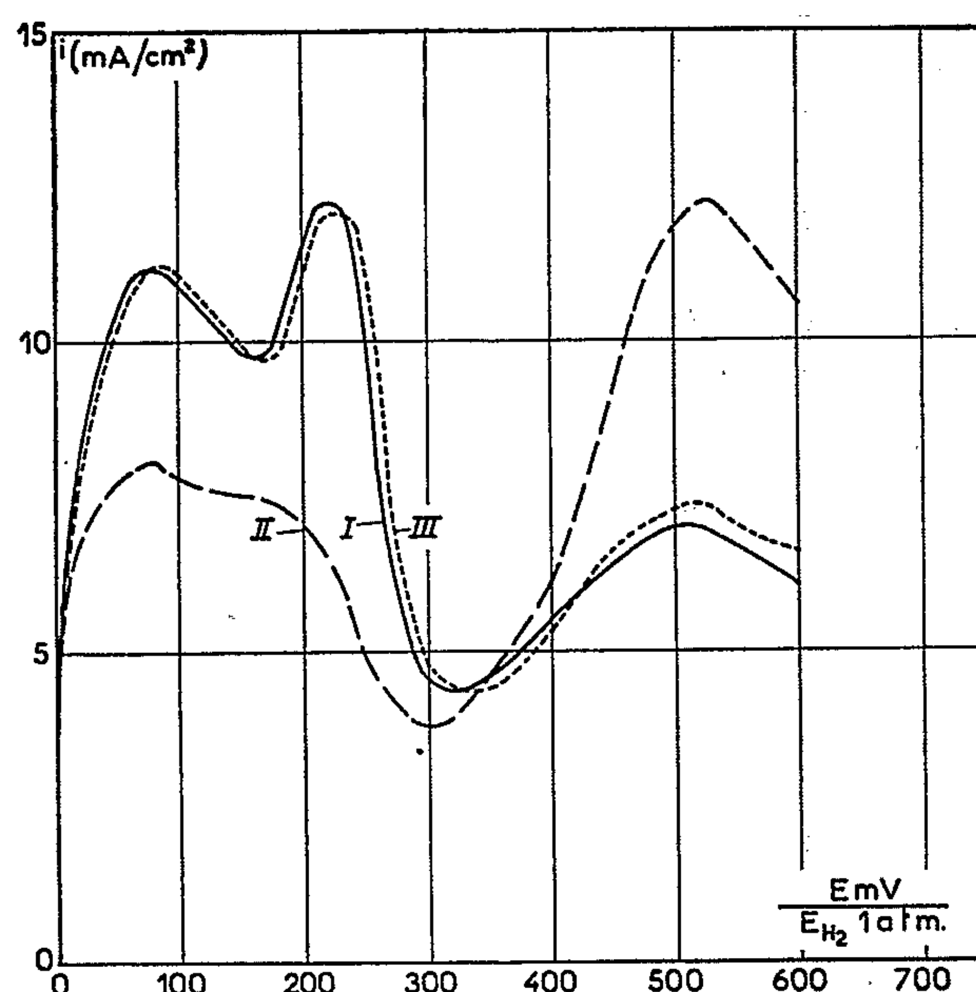
La figure ci-contre représente divers parcours anodiques où l'on voit apparaître différents maximums d'intensité attribuables à l'ionisation de l'hydrogène adsorbé selon des énergies de liaison différentes. Les divers parcours ont été effectués depuis un potentiel voisin du potentiel réversible

de l'hydrogène ($p = 1$ atm) dans le milieu considéré, mais dans des conditions de prépolarisation de l'électrode différentes :

— Courbe I : l'électrode a été préalablement portée à un potentiel de + 680 mV de façon à consommer tout l'hydrogène présent à la surface.

— Courbe II : l'électrode a, au contraire, été prépolarisée pendant 5 h à un potentiel situé immédiatement avant le premier pic de l'hydrogène.

— Courbe III : ce parcours a été effectué immédiatement après le parcours II.



Variation des courbes intensité-potentiel en régime transitoire ($H_{ads} \rightarrow H^{+} + e$) en fonction du temps de prépolarisation.

Les courbes I et III presque confondues possèdent trois maximums d'intensité. La courbe II montre qu'après un certain temps de prépolarisation au voisinage du potentiel réversible de l'hydrogène, les deux premiers maximums (liaison de moindre énergie) se sont atténués, tandis que le troisième maximum (liaison de plus haute énergie) a, au contraire, augmenté. Cet accroissement de la surface couverte, relative au type de liaison métal-hydrogène de plus grande énergie, s'est effectué au détriment des liaisons de plus faible énergie. En effet, les aires anodiques des parcours I, II ou III exprimées en millicoulombs et représentant, outre la charge de la couche double (qu'on peut considérer comme égale dans les deux cas), la quantité d'hydrogène adsorbé, sont égales à moins de 2 % près.

Si l'on recommence les expériences, on aura de même, après que la surface ait été découverte par traitement anodique, soit une courbe

comparable aux courbes I ou III si l'on a attendu peu de temps à un potentiel voisin du potentiel du système H_2/H^+, soit une courbe comparable à la courbe II si l'on a attendu un temps suffisant. Il faut, d'ailleurs, noter que si le temps d'attente est supérieur à 5 h, on obtient une courbe pour laquelle les premiers maximums ont une importance encore moindre que dans le cas de la courbe II, le dernier maximum étant au contraire plus important. Ceci nous indique qu'au bout des temps considérés, nous ne sommes pas encore parvenus à un véritable état d'équilibre.

Bien qu'il ne s'agisse là que d'un aspect qualitatif du problème de l'adsorption de l'hydrogène sur le platine et que nous ne préjugions en rien de la nature même des liaisons platine-hydrogène réalisées, le fait que nous n'observions en général que des phénomènes de transition, sans atteindre un équilibre véritable, représente un élément intéressant.

En effet, il est connu en catalyse hétérogène sur métaux (platine, nickel, par exemple) que l'activité des catalyseurs d'hydrogénation décroît en fonction du temps et qu'une régénération de ces catalyseurs est possible par un traitement à l'oxygène [12] ou, ce qui revient au même, par traitement anodique. Récemment, Ménard et Trambouze [13] ont signalé un fait comparable à propos de la désactivation du nickel de Raney lors de l'hydrogénation de l'acétone et ont suggéré que ce phénomène était lié à l'existence d'équilibres consécutifs entre différents types de liaisons nickel-hydrogène.

Pour rendre compte des variations d'activité des métaux lors de la catalyse des réactions d'hydrogénation, il semble qu'on doive considérer la possibilité de variation du recouvrement en hydrogène en fonction du temps et aussi de la valeur du potentiel pris par le catalyseur. Ce potentiel, qui est un potentiel mixte correspondant à l'égalité des vitesses d'oxydation de l'hydrogène et de réduction du composé, se trouve, dans le cas de l'hydrogénation de composés organiques, être assez voisin du potentiel d'équilibre de l'hydrogène [14]. Ainsi le mécanisme catalytique considéré fait intervenir les liaisons platine-hydrogène de plus faible énergie. Comme nous l'avons montré, le recouvrement en hydrogène correspondant à ce premier type de liaison a tendance à diminuer en fonction du temps au profit des liaisons de plus forte énergie. On conçoit alors que la vitesse d'hydrogénation diminue parallèlement et qu'elle puisse être « retrouvée » ou « régénérée » par les traitements qui ont été indiqués.

En généralisant ces résultats, on peut penser que les variations d'activité des catalyseurs en fonction du temps sont en grande partie liées à des transitions entre différents types d'adsorption des composés sur les métaux. Ces faits nous indiquent, d'autre part, que la représentation des phénomènes de chimisorption sur métal par une isotherme simple demeure assez délicate.

(*) Séance du 3 février 1964.

(1) P. H. Emmet et R. A. Harkness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1631.
(2) R. Suhrmann et G. Wedler, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 748.
(3) W. A. Pliskin et R. P. Eischens, *Z. Physik. Chem.* Neue Folge, 24, 1960, p. 1123.
(4) N. N. Kavtaradse, *Zh. fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 1055.
(5) T. Franklin et S. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 556.
(6) F. G. Will et C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 258.
(7) A. N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry*, III, Interscience, New York, 1963, p. 287.
(8) A. Eucken et B. Weblus, *Z. Electrochem. angew. Physik Chem.*, 55, 1951, p. 114.
(9) E. Wicke et B. Weblus, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Physik Chem.*, 56, 1952, p. 169.
(10) M. Breiter et H. Kammermaier, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Physik Chem.*, 60, 1956, p. 37, 119 et 454.
(11) W. Böld et M. Breiter, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 887.
(12) C. Ellis, *Hydrogenation of organic substances*, D. Van Nostrand Cy, New York, 1930, p. 88 et 94.
(13) J. M. Ménard et Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 398.
(14) P. Boutry, *Thèse, Paris*, 1964.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise*
et *Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique,*
Comité de Transformation des Énergies.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système hydroxyde de césium-carbonate de césium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad** et **Charles Ruby**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système $CsOH-Cs_2CO_3$ est établi pour la première fois. Aucune combinaison n'a été observée. Une eutexie se manifeste à 292°C. La césine présente une transformation à 215°C et fond à 346°C. La température de fusion du carbonate de césium est de 794°C.

Dans un travail antérieur ([1]) les systèmes $LiOH-Li_2CO_3$, $NaOH-Na_2CO_3$, $KOH-K_2CO_3$ et $RbOH-Rb_2CO_3$ ont été étudiés. Ils présentent tous une analogie étroite :

— Pas de combinaison ni de zone de cristaux mixtes ;

— Tous les hydroxydes sauf LiOH montrent une transformation;

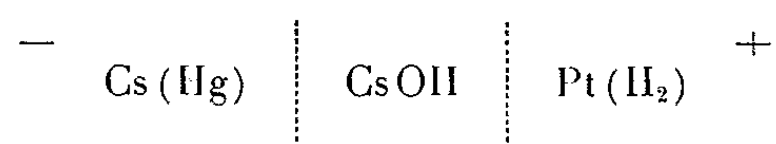
— Cette transformation, lorsqu'elle est observée, est située au-dessus de l'eutexie dans le cas du système $NaOH-Na_2CO_3$, au-dessous dans les autres cas.

Ce travail complète l'étude précédente et montre qu'avec le césium tous les caractères des binaires carbonate-hydroxyde alcalin se retrouvent : il n'y a ni combinaison ni zone de cristaux mixtes entre CsOH et Cs_2CO_3, CsOH subit une transformation à 215°C.

Le produit de départ, utilisé au cours de ce travail, est un carbonate de césium « Merck ». CsOH a été obtenu par un procédé classique de préparation des hydroxydes alcalins [([2]), ([3])] : électrolyse sur cathode de mercure d'une solution de carbonate.

L'appareil utilisé (*fig.* 1) est constitué essentiellement par deux compartiments. Dans le premier (A) la solution de carbonate est électrolysée. On utilise une anode de platine et une cathode de mercure.

L'amalgame formé est entraîné dans le compartiment (B) où il est décomposé avec formation de césine, cette décomposition se produit spontanément au contact de l'eau, mais elle est lente; pour augmenter la vitesse de cette réaction on constitue une pile :



dont les deux électrodes sont en court-circuit.

La réaction de pile est d'autant plus rapide que la résistance électrique de la solution est plus petite : un fil de platine torsadé (C), à moitié immergé dans le mercure assure au départ un débit convenable pour la pile. Au bout de quelques heures il se produit un phénomène de polarisation et le fil se recouvre de mercure. Une autre électrode (D) constituée par une grille de platine permet à la réaction électrochimique de se poursuivre.

Dans une première version de l'appareil ([4]) la circulation de l'amalgame entre les deux compartiments (A) et (B) était assurée par injection d'hydrogène humide, ce qui nécessitait une surveillance constante du débit gazeux.

Le système de circulation a été modifié de façon à obtenir un fonctionnement régulier et automatique au moyen d'un piston de verre (E) mobile dans un tube bien calibré et d'un dispositif d'un type particulier (F) : tube de verre de petit diamètre terminé par une ampoule percée de trous.

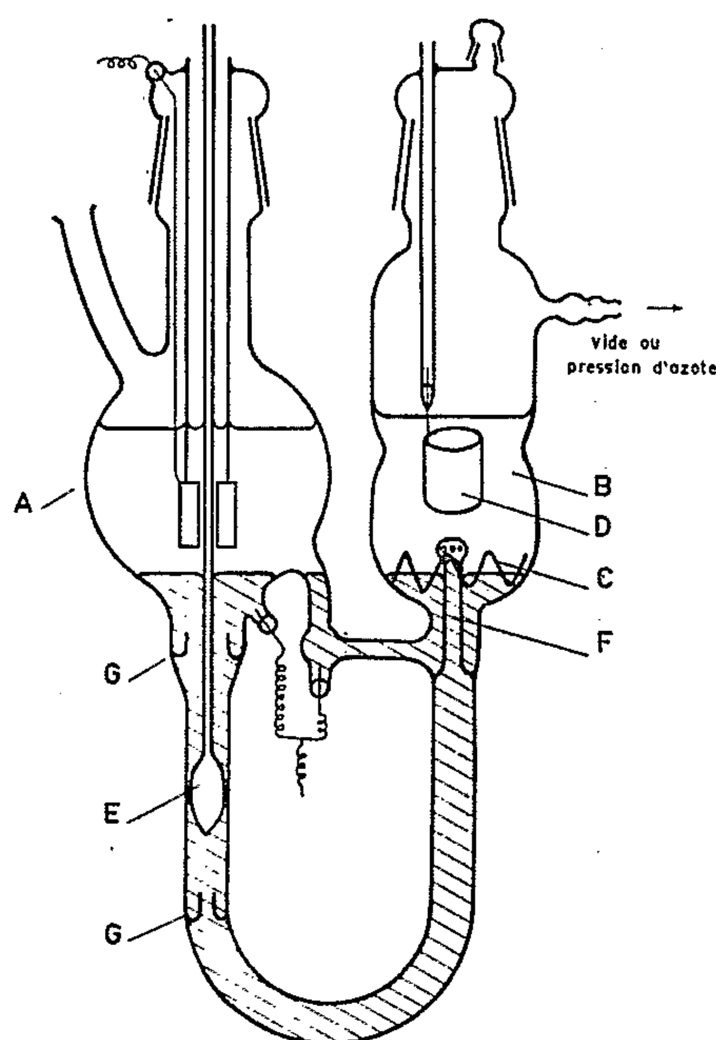


Fig. 1.

Lorsque le piston descend, le mercure amalgamé s'échappe en pluie dans le compartiment pile, où il est désamalgamé et repasse en (A). Lorsque le piston remonte, dans un premier temps le mercure est remplacé par de la solution de césine dans l'ampoule, puis lorsque le piston arrive en bout de course, un évasement permet aux pressions de s'équilibrer dans les deux branches du tube en U et le mercure remonte dans le tube (F). Des tubulures intérieures (G) permettent d'éviter le passage d'une petite quantité de la solution de carbonate dans le compartiment pile.

Avec cet appareil 100 g de carbonate sont électrolysés en 24 h et la solution obtenue titre en moyenne 20 % de césine. Le prélèvement est effectué par amorçage d'un siphon sous pression d'azote; il est réalisé complètement à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré par évaporation sous vide, puis conservé sous atmosphère d'azote. La solution concentrée titre environ 75 % de CsOH anhydre.

A titre d'exemple, une méthode potentiométrique de dosage déjà décrite ([5]) donne pour une solution en cours d'utilisation depuis un

mois 0,099 g de Cs_2CO_3 pour 100 g de CsOH anhydre (titre de la solution : 75,35 % de CsOH).

Les mélanges de césine et de carbonate sont préparés par pesée de Cs_2CO_3 suivie d'une fusion en tube ouvert dans un courant d'azote. Après refroidissement le tube est repesé pour déterminer la masse de carbonate anhydre.

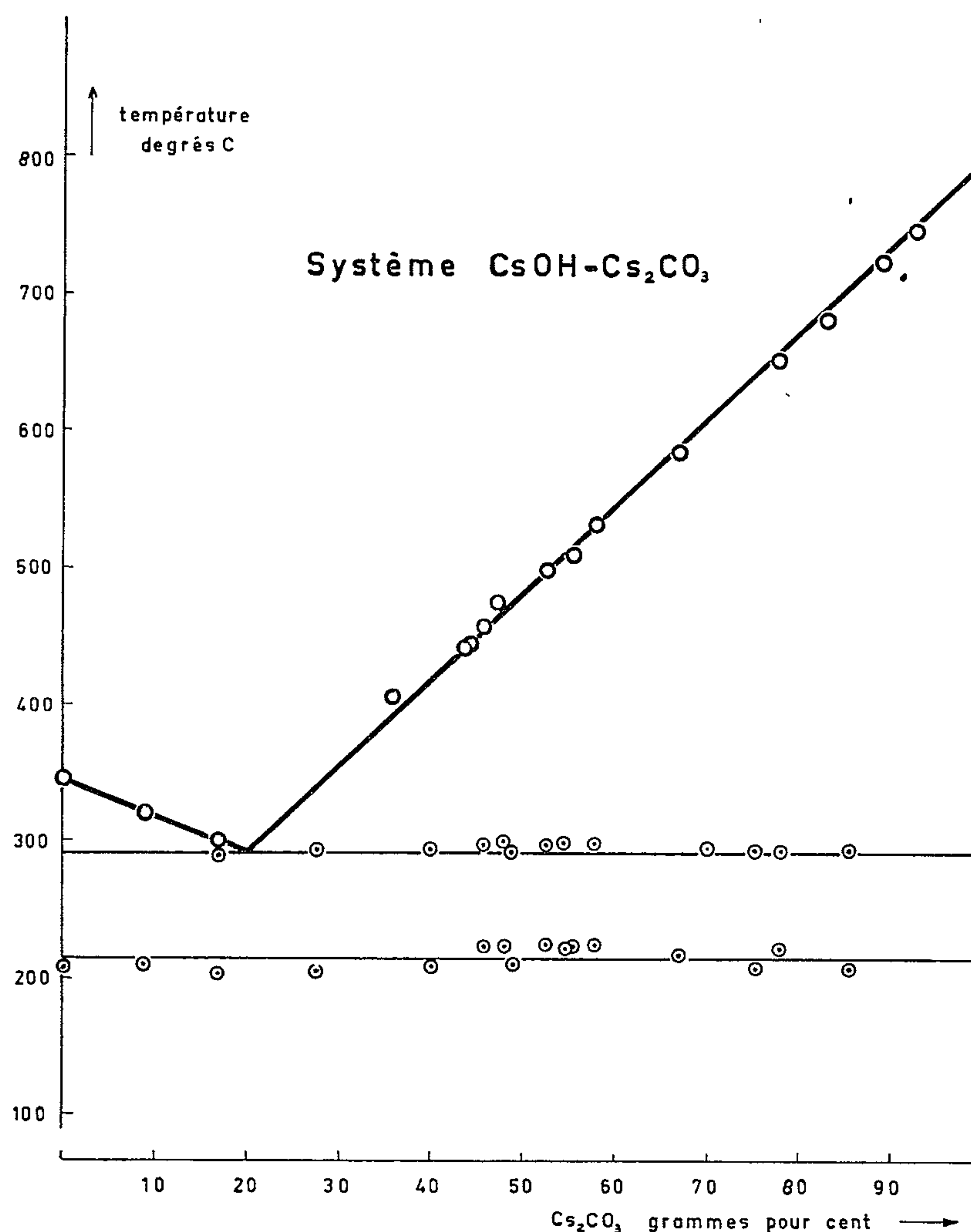


Fig. 2.

On ajoute alors la solution aqueuse de CsOH et l'on chauffe lentement, toujours sous azote. Il faut éviter tout chauffage brutal qui entraînerait une ébullition et une perte de produit. Le chauffage est maintenu jusqu'à fusion du mélange. On effectue alors une série de refroidissements et de réchauffements successifs et l'on enregistre les courbes température-temps. Les courbes de première fusion présentent toujours de nombreux accidents thermiques dus aux hydrates de la césine [6].

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2. Ils montrent que la césine fond à 346°C et subit une transformation à 215°C [7] alors

que le carbonate fond à 794°C. De petits accidents, mal définis, sont observés parfois, vers 545 et 614°C, mais il s'agit là de phénomènes mal reproductibles et qui n'ont pas pu être interprétés. Le système présente une eutexie à 292°C pour 20 % de carbonate.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) R. Cohen-Adad, M. Michaud, J. Saïd et A. P. Rollet, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 356.
(2) Rollet et Andrès, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, p. 847.
(3) Thomas, *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 367.
(4) Rollet, Cohen-Adad et Choucroun, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.
(5) Cohen-Adad et Tranquard, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1298.
(6) Carbonnel et Rollet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2178.
(7) Rollet, Cohen-Adad et Ferlin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5580.

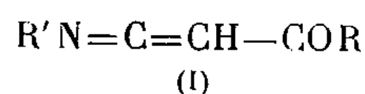
(*Laboratoire de Chimie propédeutique,*
Faculté des Sciences, boulevard de l'Hippodrome,
Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des acylméthylènetriphénylphosphoranes conduisant aux arylimino-4 pyrones.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, MM. **Michel Simalty-Siemiatycki** et **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Delépine.

La décomposition thermique des produits d'addition des isocyanates aromatiques et des acylméthylènetriphénylphosphoranes en présence de ces derniers conduit aux arylimino-4 pyrones.

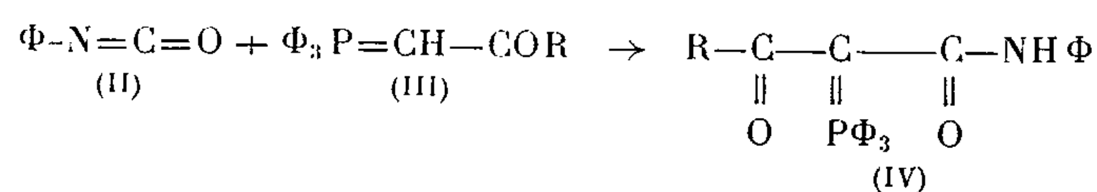
Nos travaux précédents [1] portaient sur les diverses variantes de l'action des acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les cétènes conduisant aux méthylène-4 pyrannes. Nous avons mis en évidence qu'une des étapes de cette réaction est l'addition du phosphorane sur la cétone allénique formée au cours de la réaction. Il s'agit vraisemblablement d'une addition du type Michaël, le phosphorane servant en même temps de catalyseur basique. Des additions de phosphoranes sur des doubles liaisons activées ont été signalées [2].

L'étude des réactions d'addition des phosphoranes sur les iminocétènes α-cétoniques (I)



$$R'N{=}C{=}CH{-}COR \quad (I)$$

composés apparentés aux cétones alléniques, constitue une suite logique à nos travaux antérieurs [3]. Trippett et Walker [4] ont montré que l'isocyanate de phényle (II) donne avec les acylméthylènetriphénylphosphoranes (III) des composés d'addition stables auxquels ils attribuent une structure (IV) à fonction anilide.

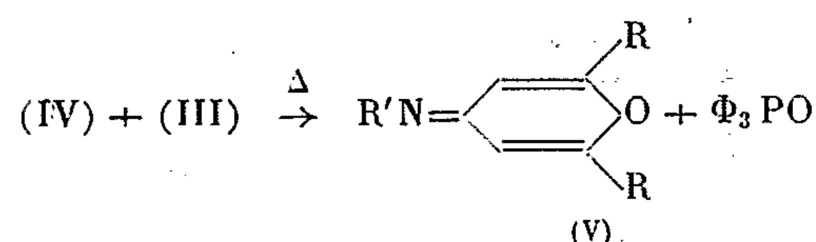


$$\underset{(II)}{\Phi{-}N{=}C{=}O} + \underset{(III)}{\Phi_3P{=}CH{-}COR} \rightarrow \underset{(IV)}{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{P\Phi_3}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH\Phi}$$

Nous avons préparé un certain nombre de ces produits d'addition avec les isocyanates de phényle et d'α-naphtyle, les isocyanates aliphatiques tels que l'isocyanate de butyle ne donnant pas de produits d'addition dans les conditions habituelles. Staudinger et Meyer [5] ont montré que les isocyanates réagissent avec les méthylènetriphénylphosphoranes pour former des iminocétènes et nous étions intéressés de savoir si le produit d'addition de Tripett et Walker serait susceptible d'engendrer des aryliminocétènes α-cétoniques (I).

Il était peu probable de pouvoir isoler à l'état de monomère des composés du type (I), vu leur réactivité dans les conditions où ils prennent naissance. En revanche, en effectuant cette décomposition en présence d'un phos-

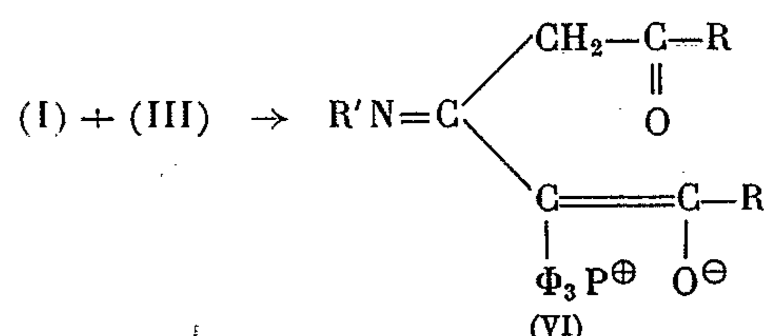
phorane du type (III) nous avons réussi à isoler, avec des rendements de l'ordre de 35 %, des arylimino-4 pyrones (V).



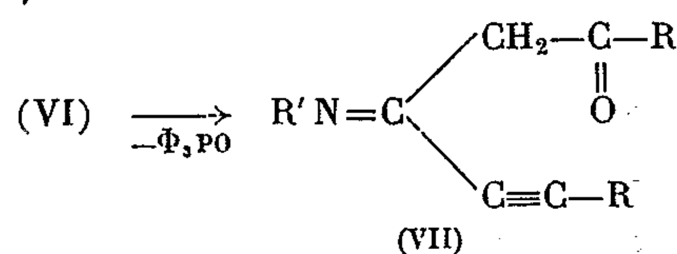
Il convient de noter que pour préparer les aryliminopyrones (V) il n'est pas indispensable d'isoler les produits d'addition (IV). Il suffit de faire directement la réaction en mettant en jeu une molécule d'isocyanate (II) et deux molécules de phosphorane (III).

Le mécanisme de cette réaction serait tout à fait comparable à celui de la formation des méthylènepyrannes à partir des cétones alléniques.

1° *Addition du phosphorane sur une double liaison en α du carbonyle* :

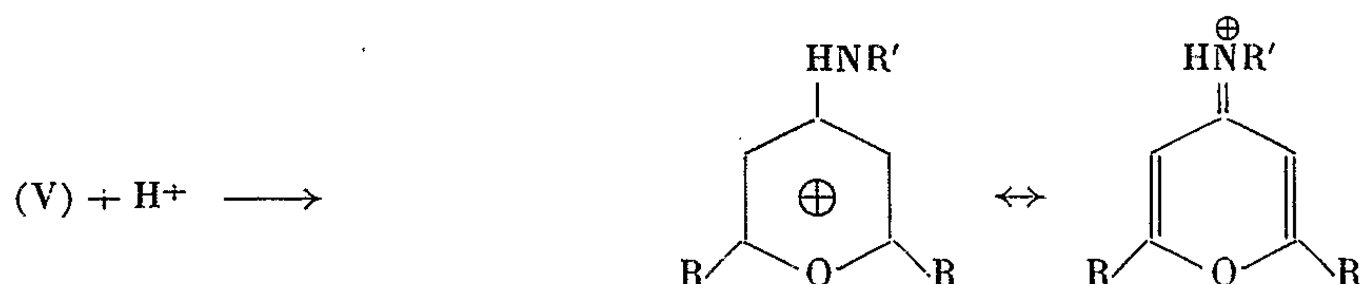


2° *Élimination d'oxyde de triphénylphosphine pour donner une imino-cétone acétylénique* (VII) :



3° *Cyclisation de l'intermédiaire* (VII) *qui conduit au composé* (V) : La réaction d'élimination d'oxyde de phosphine des phosphoranes α-cétoniques dans lesquels l'atome de carbone porteur du phosphorane est substitué a été mentionnée ([6]).

Le tableau groupe les iminopyrones obtenues par cette nouvelle méthode et leurs sels.



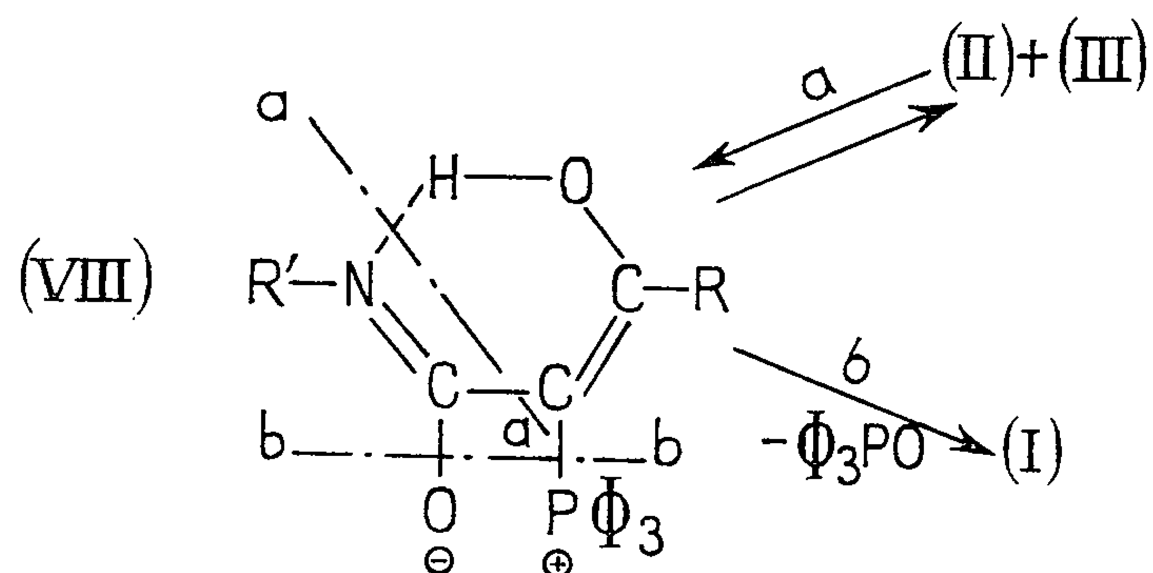
(V).	R.	R'.	F (°C).	Sels.
(A).......	Φ	Φ	165	Perchlorate F 260°; Picrate F 240°
(B).......	Φ	α-naphtyle	189	Picrate F 242°
(C).......	p-C_6H_4Br	Φ	226	Perchlorate F 303°

Les iminopyrones (A) et (B) sont identiques aux iminopyrones d'origine différente décrites par F. Gaudemar ([7]). Le produit A (R = R' = Φ) traité par le tosylate de méthyle puis par l'acide perchlorique donne le perchlorate fondant à 230° qui est identique au perchlorate de diphényl-2.6 méthyl-phénylamino-4-pyrylium obtenu également par F. Gaudemar, par une méthode non ambiguë ([7]).

Une tentative de préparation des iminopyrones (V) dont les substituants en 2 et 6 seraient différents s'est traduite par un échec. En effet, en faisant réagir le produit d'addition (IV) où R = Φ avec un phosphorane (III) où R = p-C_6H_4Br ou bien un produit d'addition (IV), où R = p-C_6H_4Br avec un phosphorane (III) où R = Φ, on obtient toujours le produit (C).

Ceci nous oblige à admettre l'existence d'un équilibre entre les produits d'addition et leurs générateurs, lequel permet l'échange des phosphoranes. Mais la formule (IV) à fonction anilide ne permet d'expliquer ni la formation des iminocétènes (I), ni la réversibilité.

Nous sommes amenés à proposer provisoirement pour ces produits d'addition la formule (VIII) en attendant les résultats de l'analyse spectrale qui est en cours.



La réversibilité selon (a) doit se réaliser plus rapidement et à une température moins élevée que l'élimination d'oxyde de phosphine selon (b). De telles réversibilités ont été parfois signalées dans le domaine des bétaïnes de Wittig ([8]).

Il reste à savoir pourquoi les rendements de cette réaction sont limités et indépendants de l'excès de phosphorane utilisé. La raison réside probablement dans le déroulement de la décomposition thermique des produits d'addition (VIII). Celle-ci peut donner à côté des iminocétènes α-cétoniques (I) d'autres produits de dégradation. Dans le cas où R = R' = Φ nous avons pu nous assurer de l'absence dans le mélange réactionnel de phényliminotriphénylphosphorane $Φ_3PNΦ$.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) *a*. H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 696; *b*. H. Strezelecka, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 731; *c*. H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 926;

d. CH. PRÉVOST, M. SIMALTY-SIEMIATYCHI et H. STRZELECKA, *XIX I.U.P.A.C. Congress*, Londres, 1963; Abstr. A 1-120, p. 87; *e.* H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 8.

(2) H. J. BESTMANN et F. SING, *Angew. chem.*, 73, 1962, p. 154.

(3) CH. PRÉVOST, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et H. STRZELECKA, *I.U.P.A.C. Symposium Organo-Phosphorus Compounds*, Heidelberg, 1964.

(4) S. TRIPPETT et D. M. WALKER, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 3874.

(5) H. STAUDINGER et J. MEYER, *Ber.*, 53, 1920, p. 72.

(6) *a.* G. MÄRKL, *Ber.*, 94, 1961, p. 3005; *b.* S. T. D. GOUGH et S. TRIPPETT, *J. chem. Soc.*, 1962, p. 2333 et la suite de la série.

(7) F. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, 1958, p. 52.

(8) *a.* M. J. BOSKIN et D. B. DENNEY, *Chem. Ind.*, 1959, p. 330; *b.* G. WITTIG, H. WEIZMAN et M. SCHLOSSER, *Ber.*, 94, 1961, p. 676; *c.* A. J. SPEZIALE et D. E. BISSING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1888 et 3878.

(*Laboratoire de Chimie Organique I, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organocadmiens sur les cétones α-nitrées.* Note (*) de M. **Jacques Michel**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

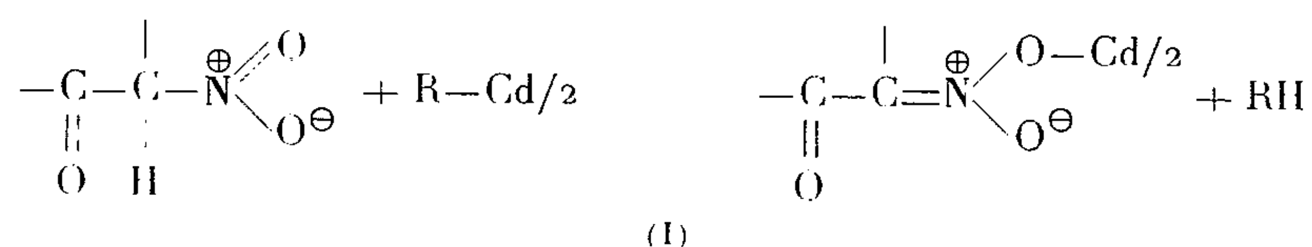
L'action des organocadmiens sur les cétones α-nitrées permet d'obtenir les nitroalcools tertiaires-aliphatiques, par addition sur le groupement CO, activé par le groupement nitro. Une réaction secondaire conduit aux produits de coupure de l'alcool nitré (cétone et nitroalcane) lorsqu'on part de cétones ou d'organocadmiens aromatiques, ou lorsque le groupement nitro initial est secondaire. Quand celui-ci est tertiaire, toute réaction devient très difficile. Il en est de même quand la nitrocétone et le cadmien sont tous deux aromatiques.

L'action des organomagnésiens sur les cétones nitrées a été relativement peu étudiée. On sait cependant qu'elle conduit à des résultats assez complexes, ces réactifs pouvant réagir sur les deux groupements CO et NO_2 (1). Il doit en être tout autrement avec les organocadmiens, qui sont pratiquement sans action sur ces deux groupements lorsqu'ils sont isolés. La passivité relative des cadmiens vis-à-vis des cétones est en effet bien établie. Nous avons vérifié d'autre part que le nitropropane, par exemple, reste en majeure partie inaltéré même en présence d'un excès de cadmien. Seule l'acidité d'un hydrogène activé par le groupement nitro peut détruire un équivalent de cadmien, sans autre résultat.

Une réaction éventuelle des cadmiens sur les cétones nitrées ne pourrait donc résulter que de l'influence mutuelle de leurs deux fonctions.

Précisons que les cadmiens employés ont été les réactifs usuels : produits bruts de l'action du chlorure de cadmium sur les magnésiens correspondants. Bien que la formule R — Cd — R, qu'on leur attribuait jusqu'ici, commence à paraître discutable [(2), (3)], nous la conserverons encore provisoirement, faute de mieux, en la schématisant, pour simplifier l'écriture, par R — Cd/2.

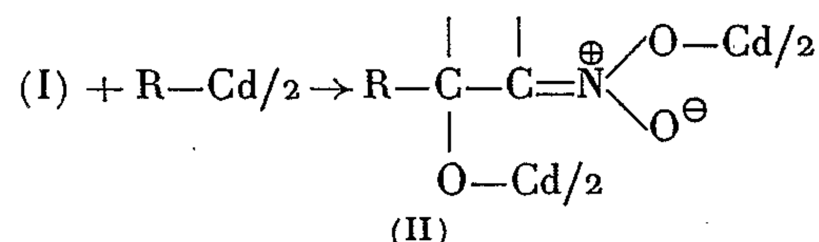
Les cétones non substituées, ou monosubstituées, dont le groupement nitro n'est pas tertiaire, présentent un hydrogène très acide amenant toujours la destruction d'un équivalent de cadmien. La première phase de la réaction peut être considérée comme l'obtention du dérivé de la forme « aci » :



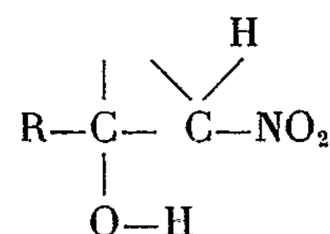
(I)

L'hydrolyse régénère la nitrocétone si le cadmien n'est pas employé en excès. Dès que le cadmien est en quantité suffisante, on peut observer

une addition sur le groupement CO, activé par l'effet attracteur de l'azote positif.

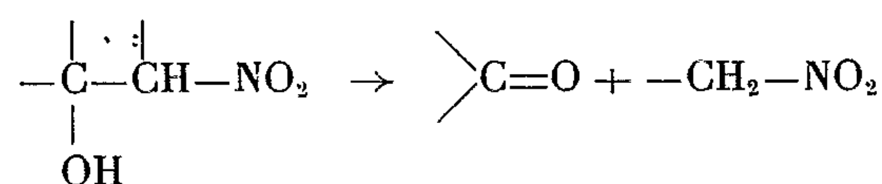


L'hydrolyse acide donnant l'alcool tertiaire nitré



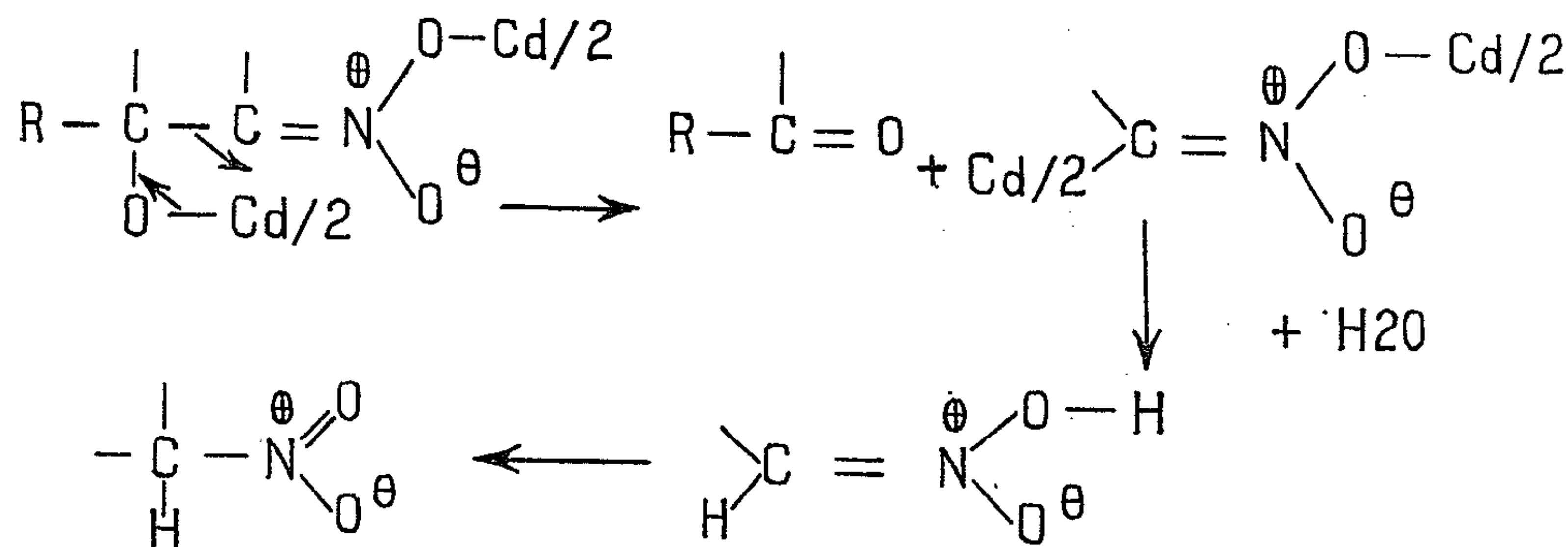
qu'on obtient avec un rendement de l'ordre de 60 %, en général. La réaction est donc beaucoup plus simple que dans le cas des magnésiens.

Cependant on constate toujours une réaction secondaire, plus ou moins importante, signalée aussi avec les magnésiens, et aboutissant aux produits de coupure de l'alcool nitré :



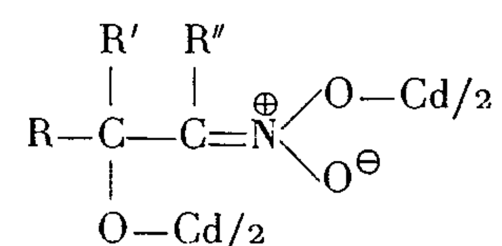
Cette réaction des alcools nitrés est bien connue en milieu alcalin ([4]). On peut penser qu'elle se produit au cours de l'hydrolyse finale. En effet, son importance peut souvent être considérablement réduite, en évitant de se trouver en milieu alcalin pendant l'hydrolyse du cadmien.

Il faut cependant envisager une possibilité de coupure au stade de la condensation, et qu'on peut schématiser par exemple :



En effet, quelles que soient les précautions prises à l'hydrolyse, il est impossible d'éviter complètement la coupure et, dans certains cas, celle-ci

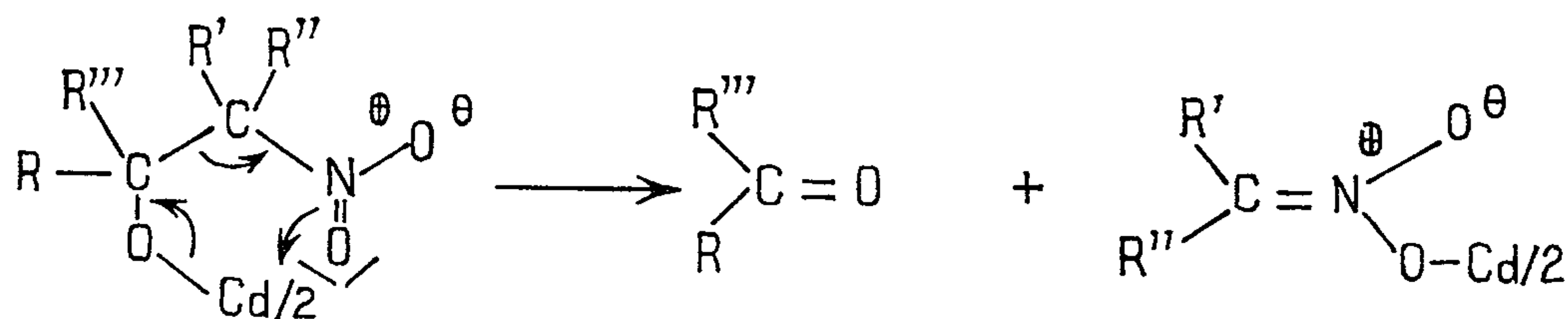
est la réaction prépondérante. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque le composé (II) est du type



et que R″ est différent de H (CH_3 par exemple), ou bien que R ou R′ est aromatique, on peut penser que l'effet donneur d'électrons de CH_3 facilite la formation de la liaison C—Cd, tandis que la présence d'un groupement phényle peut faciliter la rupture de la liaison C—C.

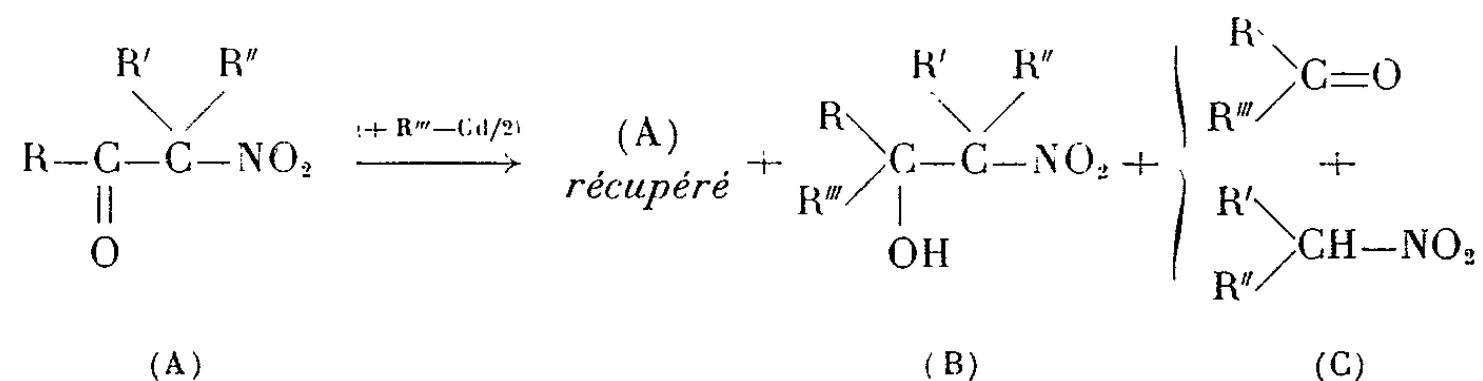
Avec les nitrocétones bisubstituées, qui ne possèdent plus d'hydrogène acide, on pourrait s'attendre à une simple addition sur la fonction carbonylée, activée par le groupement nitro. Cependant la réaction devient très difficile, vraisemblablement pour des raisons stériques, à rapprocher de l'absence de réaction des cadmiens sur les chlorures de malonyle disubstitués ([3]), on récupère toujours des quantités importantes de produit non attaqué.

D'autre part, ici encore, dans la mesure ou l'addition se produit, la réaction de coupure est très importante. On peut la schématiser ici de la façon suivante :



Signalons enfin l'absence de réaction encore plus nette dans le cas de l'ω-nitroacétophénone et du phénylcadmien [$R = R''' = (C_6H_5)$] encore vraisemblablement imputable à des raisons stériques.

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (presque tous les produits sont liquides) :



	R, R', R''.	R'''.	(A) %.	(B) %.	(C) %.
1°.	$R = CH_3$, C_2H_5, $(i)\ C_3H_7$; $R' = R'' = H$	$R''' = C_2H_5$, C_4H_9	0	40/60	10/30
		$R''' = C_6H_5$	0	0	65/85
2°.	$R = C_6H_5$; $R' = R'' = H$	$R''' = C_2H_5$	0	0	90
		$R''' = C_6H_5$	60	0	0
3°.	$R = CH_3$, C_2H_5 ; $R' = CH_3$; $R'' = H$	$R''' = C_2H_5$, C_4H_9	0	0/10	50/60
4°.	$R = (n)\ C_3H_7$; $R' = R'' = CH_3$	$R''' = C_4H_9$	40	10	10
		$R''' = C_6H_5$	50	0	15

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) A. Dornow, M. Gehrt et F. Ische, *Ann.*, 585, 1954, p. 220.
(2) J. Kollonitsch, *Nature*, 188, 1960, p. 140.
(3) F. Tatibouet et P. Freon, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1496.
(4) P. Souchay et S. Deswaerte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 628.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes orthosubstitués.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader, André Tallec** et **Raymond Legoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nitrobenzènes substitués en ortho par un halogène sont réductibles, en milieu acide et sur cathode de mercure, en hydroxylamines et amines correspondantes, les hydroxylamines pouvant subir la transposition de Gattermann. Si le substituant ortho est —CO_2H [1], —CO_2ET ou —$CONH_2$, l'hydroxylamine peut se cycliser en hydro-2 phényl-3.4 isoxazolone-5.

1. *Réduction de l'orthofluoronitrobenzène.* — Elle peut conduire :

a. a l'*o*-fluorohydroxylaminobenzène : le potentiel de l'électrode de mercure est maintenu à — 350 mV par rapport à l'électrode de référence au calomel (E-C-S-). L'électrolyte est H_2SO_4 N/2; la température est inférieure à 20°C.

Cette hydroxylamine, inconnue à ce jour, fond à 90°C après recristallisation dans l'éther de pétrole;

b. à l'*o*-fluoroaniline : H_2SO_4N; E (E-C-S-) = — 900 mV; 25°C. Cette amine a été caractérisée par son dérivé benzoylé. L *o*-fluorobenzanilide obtenu fond à 110°C [2];

c. au fluoro-3 amino-4 phénol : H_2SO_4 à 25 % en poids; E (E-C-S) = — 100 mV; 90°C.

Le fluoro-3 amino-4 phénol, non signalé dans la littérature, a été caractérisé par son dérivé O—N dibenzoylé (F 170°C).

2. *Réduction de l'orthochloronitrobenzène :*

a. en *o*-chlorohydroxylaminobenzène : H_2SO_4 N; E(E-C-S-)=—350 mV; 25°C.

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son picrate (F 179°C);

b. en *o*-chloroaniline : H_2SO_4 N à 10 % d'éthanol; E(E-C-S-) = — 850 mV; température 40°C.

Ce composé a été caractérisé par son dérivé benzoylé (F 100°C) [3];

c. en chloro-3 amino-4 phénol : H_2SO_4 à 25 % en poids; E (E-C-S-) = — 100 mV; 90°C.

Le chloro-3 amino-4 phénol a été caractérisé à l'état libre (F 160°C) [4] et à l'état de dérivé O—N diacétylé (F 122°C).

3. *Réduction de l'orthobromonitrobenzène :*

a. en *o*-bromohydroxylaminobenzène : H_2SO_4 N à 10 % d'éthanol; E (E-C-S-) = — 350 mV; 20°C.

Cette hydroxylamine très instable a été caractérisée par son bromhydrate (F 170°C);

b. en *o*-bromoaniline : H_2SO_4 N à 10 % d'éthanol; E(E-C-S-) = —850 mV; température inférieure à 40°C.

Ce composé a été caractérisé sous forme d'*o*-bromo acétanilide (F 96°C) [5];

c. en bromo-3 amino-4 phénol : H_2SO_4 à 50 % en poids; E (E-C-S-) = — 100 mV; 90°C.

Cet aminophénol a été obtenu à l'état libre (F 153°C) [4] et a été caractérisé par son dérivé O—N diacétylé (F 125°C).

4. *Réduction de l'orthoiodonitrobenzène :*

a. en hydroxylamine : H_2SO_4 N à 50 % d'éthanol; E(E-C-S-) = —350 mV; 20°C.

Cette hydroxylamine, inconnue à ce jour, fond à 60°C, après recristallisation dans l'éther de pétrole;

b. en iodo-3 amino-4 phénol : H_2SO_4 à 20 % en poids; E(E-C-S-) = — 150 mV; 90°C.

Ce composé fond à 150°C [4].

La réduction de l'ortho iodonitrobenzène à — 850 mV s'accompagne d'une élimination presque totale de l'iode et conduit essentiellement à l'aniline, quelles que soient les conditions expérimentales.

5. *Réduction de l'orthonitrobenzoate d'éthyle.* — Elle permet d'obtenir :

a. l'*o*-hydroxylaminobenzoate d'éthyle : H_2SO_4 N à 50 % d'éthanol; E (E-C-S-) = — 250 mV; 15°C.

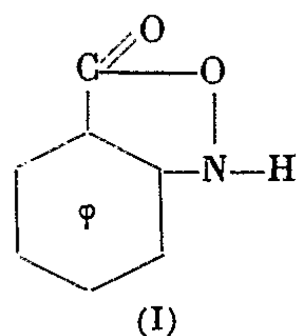
Cette hydroxylamine, obtenue à l'état libre, fond à 77°C [6];

b. l'*o*-aminobenzoate d'éthyle : H_2SO_4 N à 15 % d'éthanol; E (E-C-S-) = — 850 mV; 15°C.

L'amino ainsi préparée, a été caractérisée par son dérivé monoacétylé (F 62°C) [7].

Les essais d'obtention de l'aminophénol correspondant ont conduit à différents résultats, selon les conditions expérimentales.

— En milieu sulfurique ≤ 2 N, à une température de 60°C et à un potentiel de — 150 mV (E-C-S-) l'hydroxylamine se cyclise, conduisant à l'hydro-2 phényl-3.4 isooxazolone-5 (I) (F 118°C) [8].



(I)

— En milieu sulfurique plus concentré ($\geqq$ 5 N), à 80°C et à — 150 mV, on obtient l'acide amino-2 hydroxy-5 benzoïque (F 248°C) [9].

— En se plaçant dans des conditions intermédiaires, on recueille un mélange d'acide amino-2 hydroxy-5 benzoïque et de l'ester éthylique correspondant (F 145°C) [10].

6. *Réduction de l'orthonitrobenzamide.* — Bien qu'une étude coulométrique préliminaire ait montré que la réduction s'arrêtait à quatre électrons nous avons pu, lors de l'étude préparative, mettre en évidence un deuxième stade à deux électrons supplémentaires; les produits résultants étant les suivants :

a. En milieu sulfurique normal, à une température de 25°C et à un potentiel de — 350 mV, l'orthonitrobenzamide se réduit en hydroxylamine qui se cyclise avec élimination d'ammoniac, conduisant à l'hydro-2 phényl-3.4 isooxazolone-5 obtenu précédemment.

(Par suite de la formation de ce composé cyclisé, l'aminophénol correspondant ne peut être obtenu.)

b. Dans l'acide sulfurique normal, à 25°C et à — 1100 mV (E-C-S-) (ce qui explique l'impossibilité de l'étude coulométrique), le composé cyclisé est réductible en acide anthramilique (F 145°C).

(*) Séance du 15 juin 1964.

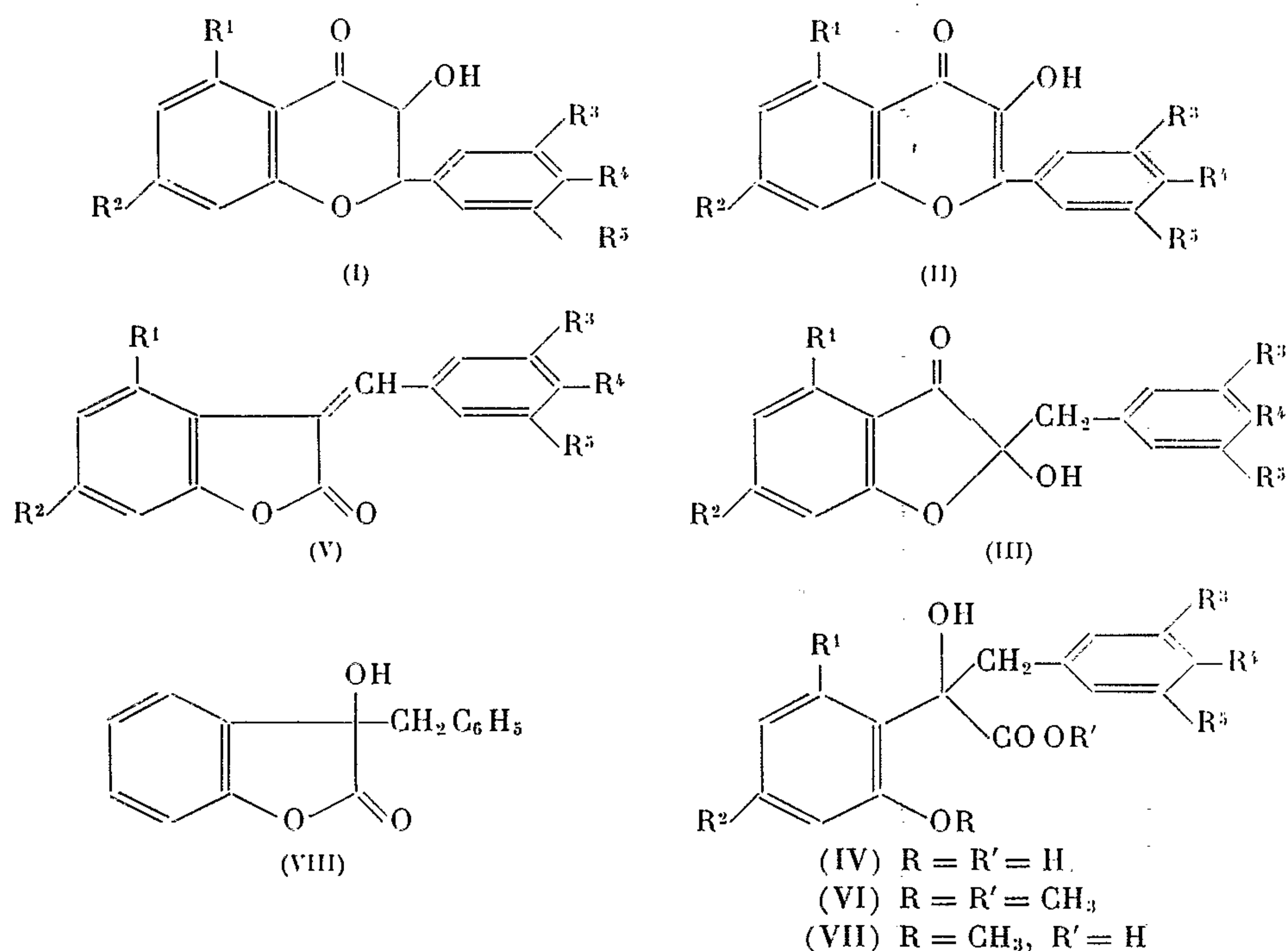
(1) LE GUYADER et PELTIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
(2) SCHIEMANN et PILLARSKY, *Ber.*, 62, 1929, p. 3041.
(3) CHATTAWAY et ORTON, *Ber.*, 33, 1900, p. 2396.
(4) HODGSON et KERSHAW, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2703.
(5) KÖRNER, *Gazz. Chem. Ital.*, 4, 1874, p. 330.
(6) BAMBERGER et PYMANN, *Ber.*, 42, 1909, p. 2312.
(7) MEHNER, *J. Prakt. Chem.*, 64, n° 2, 1901, p. 83.
(8) BAMBERGER, *Ber.*, 42, 1909, p. 2306.
(9) DEY, MALLER et PAI, *J. Sc. Ind. Res. India*, 9 B, n° 3, 1950, p. 55.
(10) BAMBERGER, *Ber.*, 39, 1906, p. 4273.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux exemples de transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlle **Michèle Chadenson** et M. **Pierre Durual**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les méthoxy-7 et diméthoxy-4'.7 hydroxy-3 flavanones se comportent comme leurs homologues supérieurs vis-à-vis de la transposition alcaline et donnent directement les benzal-3 coumaranones-2 correspondantes sans qu'on puisse isoler d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3. Dans le cas de l'hydroxy-3 flavanone non substituée, nous avons pu isoler par traitement alcalin prolongé l'hydroxy-acide précurseur de la benzal-3 coumaranone-2.

L'étude de la transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones (I) a été surtout effectuée sur des dérivés méthylés des produits naturels et elle a permis de mettre en évidence un comportement variable de ces substances suivant leur mode de substitution sur les noyaux benzéniques A et B.



Lorsque le noyau A dérive du phloroglucinol ($R^1 = R^2 = OCH_3$), quelle que soit la substitution dans le noyau B (R^3, R^4, $R^5 = H$ ou OCH_3) le traitement alcalin bref conduit toujours aux hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) et le traitement alcalin prolongé aux benzal-3 coumaranones-2 (V) dérivant par déshydratation des hydroxy-acides (IV) résultant de la transposition benzilique des α-dicétones tautomères de (III). Accessoirement se forment également les flavonols (II) par oxydation spontanée des flavanonols (I) [*cf.* ([1]) pour la bibliographie].

Dans le cas où le noyau A dérive du résorcinol ($R^1 = H$, $R^2 = OCH_3$) les seuls exemples jusqu'alors décrits correspondaient à la triméthylfustine ($R^3 = R^4 = OCH_3$, $R^5 = H$) ([2]) et à la tétraméthyldihydrorobinétine ($R^3 = R^4 = R^5 = OCH_3$) ([3]). Le traitement alcalin conduit alors d'emblée à un mélange de flavonol (II) et de benzal-3 coumaranone-2 (V).

Or, nous avons récemment pu préparer le méthyl-7 flavanonol (I, $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = H$, $R^2 = OCH_3$) par action de BF_3 sur l'époxyde de la benzyloxy-2′ méthoxy-4′ chalcone ([4]), méthode qui avait antérieurement permis à Bognar et Stepanovsky ([5]) d'obtenir le flavanonol non substitué. Cette méthode ne s'étant malheureusement pas révélée applicable aux époxychalcones méthoxylées en 4, nous avons préparé le diméthoxy-4′.7 flavanonol (I, $R^1 = R^3 = R^5 = H$, $R^2 = R^4 = OCH_3$) par une voie antérieurement utilisée pour des homologues supérieurs ([6]), c'est-à-dire par hydrolyse et traitement alcalin du dibromure de l'acétoxy-2′ diméthoxy-4.4′ chalcone.

Le produit obtenu présente un point de fusion F 127° conforme aux données antérieures : 126° ([7]); 130° ([8]); spectre ultraviolet, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 232, 274 et 313 mμ; coloration violet rouge avec Zn + HCl.

Chaque flavanonol (30 mg), dissous dans 2 ml d'éthanol et additionné de 1 ml de KOH 2 N, est porté 15 mn au bain-marie bouillant. Après refroidissement, acidification et extraction à l'éther, on obtient deux fractions :

1° une fraction soluble dans le bicarbonate de sodium à 5 % qui donne, après traitement habituel, une huile incolore, dont les propriétés ($\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 280 mμ, coloration bleue intense avec $FeCl_3$) correspondent à celles des α-hydroxyacides (IV). Par simple chauffage de 3 mn au bain-marie bouillant, cette huile se transforme en benzal-3 coumaranone-2 (V), identifiée par comparaison des spectres ultraviolet et infrarouge et par l'épreuve du point de fusion du mélange avec des échantillons authentiques synthétisés par Molho et Coillard ([9]) par condensation des acides arylpyruviques et du monométhylrésorcinol en présence de $AlCl_3$.

A partir du méthoxy-7 flavanonol, nous avons ainsi obtenu la méthoxy-6 benzal-3 coumaranone-2 (V, $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = H$, $R^2 = OCH_3$), F 129°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 268 et 387 μ, $\nu_{C=O}$ 1770 cm^{-1} (KBr), et, à partir du diméthoxy-4′.7 flavanonol, la diméthoxy-4′.6 benzal-3 coumaranone-2 (V, $R^1 = R^3 = R^5 = H$, $R^2 = R^4 = OCH_3$), F 171°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 233, 255 et 402 mμ, $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} (KBr);

2° une fraction insoluble dans le bicarbonate, donnant respectivement par recristallisation dans l'alcool le méthoxy-7 flavonol (II, $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = H$, $R^2 = OCH_3$), F 178°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 237, 254, 319 et 340 mμ, $\nu_{C=O}$ 1615 cm^{-1} (KBr), identifié par comparaison avec un échantillon synthétique ([8]), et le diméthoxy-4′.7 flavonol (II, $R^1 = R^3 = R^5 = H$, $R^2 = R^4 = OCH_3$), F 193 [litt. 196-197° ([10])]. $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 258, 318 et 353 mμ.

Si le traitement alcalin des deux flavanonols est réduit à 3 mn, les résultats ne sont pas modifiés.

Nous avons en outre repris l'étude de la transposition alcaline de l'hydroxy-3 flavanone (V, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$) pour laquelle certaines discordances existaient dans la littérature. En effet, alors que Enebäck et Gripenberg ([11]) avaient obtenu par traitement alcalin un mélange de flavonol (II) et d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 (III) F 102-103°, Molho ([12]) identifia à l'hydroxy-3 benzyl-3 coumaranone-2 (VIII) le produit de même point de fusion qu'il obtint dans ces conditions.

En reprenant exactement la technique des auteurs finnois (5 mn au bain-marie bouillant), nous avons obtenu 23 % de flavonol et 40 % d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 dont les caractéristiques sont conformes à leurs données et dont la déshydratation par H_2SO_4 concentré conduit bien à la benzal-2 coumaranone-3 identifiée par comparaison à un échantillon synthétique ([13]).

En outre, la fraction soluble dans le bicarbonate nous a donné 23 % d'hydroxy-acide (IV) sous forme d'une huile incolore, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 278 mμ, $\nu_{C=O}$ 1725 cm^{-1}, donnant une forte coloration bleue avec $FeCl_3$ et un sel de S-benzylthiouronium, F 146°. La méthylation par le sulfate de méthyle dans l'acétone en présence de K_2CO_3 conduit au dérivé diméthylé (VI, F 106-107°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 272 et 277 mμ, $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1}; analyse : $C_{17}H_{18}O_4$, calculé %, C 71,31; H 6,34; trouvé %, C 71,50; H 6,25, dont la saponification donne l'acide monométhylé (VII), F 182°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 272 et 277 mμ, $\nu_{C=O}$ 1680 et 1725 cm^{-1}; analyse : $C_{16}H_{16}O_4$, calculé %, C 70,57; H 5,92; trouvé %, C 70,43; H 5,88. Ces deux dérivés méthylés ne réagissent plus avec $FeCl_3$.

Par contre lorsqu'on chauffe à reflux 15 mn le flavanonol (1 g) dans 30 ml d'alcool et 20 ml de KOH 2 N, on n'obtient plus d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3, mais uniquement du flavonol et de l'hydroxy-acide en proportions sensiblement égales. Nous avons pu isoler dans ce cas l'hydroxy-acide (IV) sous forme d'aiguilles F 68-70°, coloration bleue avec $FeCl_3$, spontanément formées après acidification de la fraction soluble dans le bicarbonate. Par simple séchage sous vide à la température ordinaire en présence de P_2O_5, ces cristaux se déshydratent spontanément et conduisent à la lactone, l'hydroxy-3 benzyl-3 coumaranone-2 (VIII) décrite par Molho ([12]) F 101°, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 278 mμ, $\nu_{C=O}$ 1800 cm^{-1}; analyse : $C_{15}H_{12}O_3$, calculé %, C 74,99; H 5,03; trouvé %, C 74,46; H 4,95, ne donnant pas de coloration avec $FeCl_3$.

En conclusion, contrairement aux flavanonols de la série résorcylique, le flavanonol simple donne bien par traitement alcalin bref l'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 à côté de l'hydroxy-acide résultant de la transposition benzilique.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. Chopin et M. L. Bouillant, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3699.
(2) T. Oyamada, *Ann. Chem.*, 538, 1939, p. 44.

(3) D. Molho et M. Chadenson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 453.
(4) J. Chopin et P. Durual, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 700.
(5) *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 143.
(6) V. R. Shah, C. Joshi et A. B. Kulkarni, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 1062.
(7) T. Oyamada, *J. Chem. Soc. Japan*, 64, 1943, p. 331 et 471.
(8) G. W. K. Cavill, F. M. Dean, A. Mc Gookin, B. M. Marshall et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4573.
(9) D. Molho et J. Coillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 78.
(10) K. Juppen et St. v. Kostanecki, *Ber.*, 37, 1904, p. 4161.
(11) *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 866.
(12) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 459.
(13) Feuerstein et Kostanecki, *Ber.*, 31, 1898, p. 1757.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de la diphényl-acroléine.* Note (*) de MM. **René Rambaud** et **Bernard Cheminat**, présentée par par M. Marcel Delépine.

La diphényl-acroléine fixe HCN en donnant une α-cyanhydrine. L'hydrolyse du nitrile-alcool fournit un amide-alcool. Ce dernier mène à deux acides : l'un, qui naît en milieu acide, accompagné d'une substance neutre à caractère lactonique, est un acide-alcool; l'autre, qui se forme en milieu basique, est un acide-cétone.

Nous avons, selon une méthode classique, préparé la cyanhydrine de la diphényl-acroléine en fixant, sur cet aldéhyde, HCN provenant de l'action de HCl sur KCN en excès. Le diphényl-4, -4, hydroxy-2, butène-3 nitrile $(C_6H_5)_2$ C=CH—CHOH—CN est cristallisé, F 81-82° (CS_2).

Analyse : $C_{16}H_{13}ON$, théorie %, C 81,7; H 5,53; O 6,81; N 5,96; trouvé %, C 81,6; H 5,26; O 6,99; N 6,10.

Son spectre infrarouge (solution dans le chloroforme entre 2,5 et 7,5 μ, dans le sulfure de carbone entre 7,5 et 15 μ) possède les bandes suivantes :

4,48 μ........	CN	9,18 μ........	OH secondaire
6,15 μ........	C=C conj.	14,30 μ........	Noyau arom. monosubst.

Ce nitrile, par action de l'anhydride acétique, donne un dérivé acétylé (F 80-81°).

Analyse : $C_{18}H_{15}O_2N$, théorie %, C 78,0; H 5,42; O 11,55; N 5,06; trouvé %, C 78,4; H 5,56; O 11,78; N 5,35; P. M. théorie, 277; trouvé, 276 (saponification).

Son hydrolyse (mélange HCl + H_2SO_4) conduit principalement à un amide souillé d'une petite quantité d'acide (environ 5 %). Recristallisé (alcool), l'amide $(C_6H_5)_2$ C=CH—CHOH—$CONH_2$ a un point de fusion de 154-154°,5.

Analyse : $C_{16}H_{15}O_2N$, théorie %, C 75,9; H 5,93; O 12,64; N 5,53; trouvé %, C 74,7; H 5,74; O 13,73; N 5,75.

Spectre infrarouge (nujol) :

2,88 μ........	OH	6,12 μ........	C=C conj.
2,98 μ........	NH_2	14,35 μ........	Noyau arom. monosubst.
5,94 μ........	C=O		

Nous avons soumis le diphényl-4, -4, hydroxy-2, butène-3 amide à saponification en milieu basique, et à hydrolyse en milieu acide.

A. Son traitement par une solution aqueuse d'acide minéral fort (HCl 10 %) fournit un mélange de deux produits :

1° L'acide α-alcool $(C_6H_5)_2$ C=CH—CHOH—CO_2H (1), F 149-150° (H_2O).

Analyse : $C_{16}H_{14}O_3$, théorie %, C 75,6; H 5,5; O 18,9; trouvé %, C 74,7; H 5,4; O 18,43; P. M., théorie, 254; trouvé, 256 (saponification).

Spectre infrarouge :

5,83 μ......	C=O acide (2)	9,12 μ......	OH secondaire (2)
6,15 μ......	C=C conj. (2)	14,35 μ......	Noyau arom. monosubst. (3)

Le dérivé acétylé de cet acide-alcool, fond à 137-138°.

Analyse : $C_{18}H_{16}O_4$, théorie %, C 73,0; H 5,4; O 21,6; trouvé %, C 73,1; H 5,12; O 21,38; P. M., théorie, 296; trouvé, 299 (saponification).

2° Un solide cristallisé, F 135-136° ($H_2O-C_2H_5OH$), non acide, mais saponifiable. Ce composé est assurément un dérivé de l'acide-alcool précédent dont il semble constituer un produit de déshydration interne (P. M., théorie, 254 — 18 = 236; trouvé, 235).

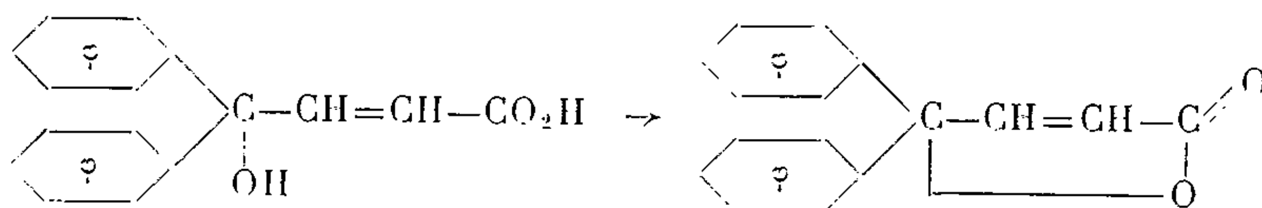
Analyse : $C_{16}H_{12}O_2$, théorie %, C 81,4; H 5,80; O 13,6; trouvé %, C 81,15; H 5,19; O 13,66.

Une cryoscopie benzénique confirme que sa masse moléculaire est de l'ordre de 230, Nous le considérons comme une lactone.

Son spectre infrarouge possède, en particulier, les bandes d'absorption à :

5,67 μ.......	C=O	14,43 μ........	Noyau arom. monosubst.
6,01 μ.......	C=C non conj.		

L'hydrolyse de l'amide, en milieu acide, conduirait ainsi à un mélange de deux acides isomères α et γ-alcools; ce dernier, issu du premier par migration intramoléculaire de l'hydroxyle, donnerait lieu à cyclisation interne en diphényl-4, -4, butène-2, olide :



Le rendement de la formation d'acide α-alcool est amélioré lorsqu'on procède à l'hydrolyse de l'amide en milieu acide faible (acide oxalique).

B. Traité par une solution aqueuse à 5 % de soude, l'amide fournit l'acide cétonique saturé $(C_6H_5)_2$ CH—CH_2—CO—CO_2H, F 90-91° (H_2O).

Analyse : $C_{16}H_{14}O_3$, théorie %, C 75,6; H 5,50; O 18,9; trouvé %, C 75,4; H 5,52; O 19,12; P. M., théorie, 254; trouvé, 256 (acidimétrie).

Spectre infrarouge :

5,62; 5,80 μ........	C=O	14,37........	Noyau arom. monosubst.

Ce même acide peut être obtenu par isomérisation, sous l'action de lessives alcalines chaudes, du diphényl-4, -4, hydroxy-2, butène-3 oïque, nouvel exemple du fait que les acides α-alcools du type β-éthylénique se transposent aisément par prototropie, en milieu basique, en acides α-cétoniques [(4), (5), (6)].

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Osman Achmatowicz et Miroslaw Leplawy, *Roczniki Chem.*, 33, 1959, p. 1349 (*cf.* C. A., 54, 13056 *d*).

(2) Spectre dans le chloroforme.

(3) Raie présentée par le spectre dans le nujol, l'acide-alcool étant insoluble dans le sulfure de carbone.

(4) Fittig, *Ann. Chem.*, 229, 1898, p. 1.

(5) Bougault, *J. Pharm.*, [7], 8, 1913, p. 295.

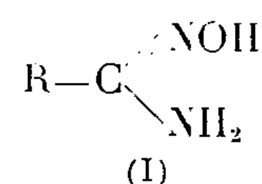
(6) Rambaud, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1, 1934, p. 1217.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

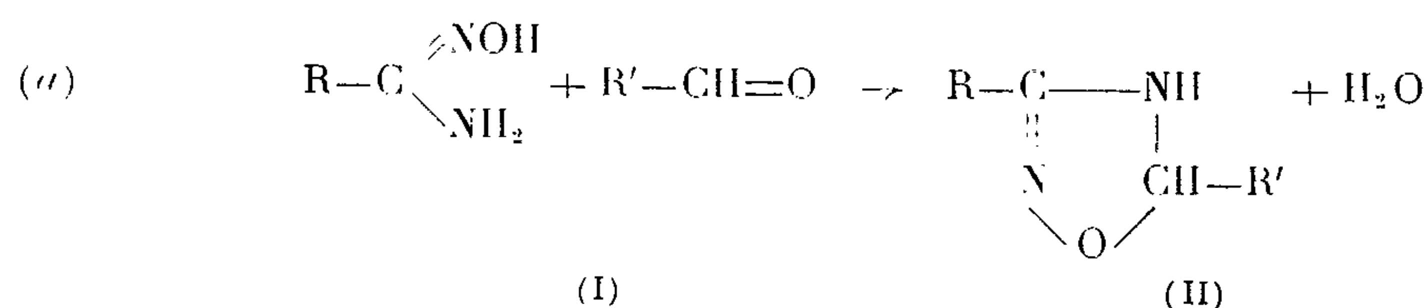
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de condensation d'aldéhydes avec l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime conduisant à des dérivés substitués de l'amino-4 (ou 5) imidazole.* Note (*) de M. **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

On montre que deux molécules de benzaldéhyde réagissent sur une molécule d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime pour donner le (benzylidène)-amino-4 diphényl-2.5 imidazole. On étend cette réaction à d'autres aldéhydes aromatiques à substituants électronégatifs et même au propanal et l'on montre l'influence de divers solvants sur le rendement de la réaction.

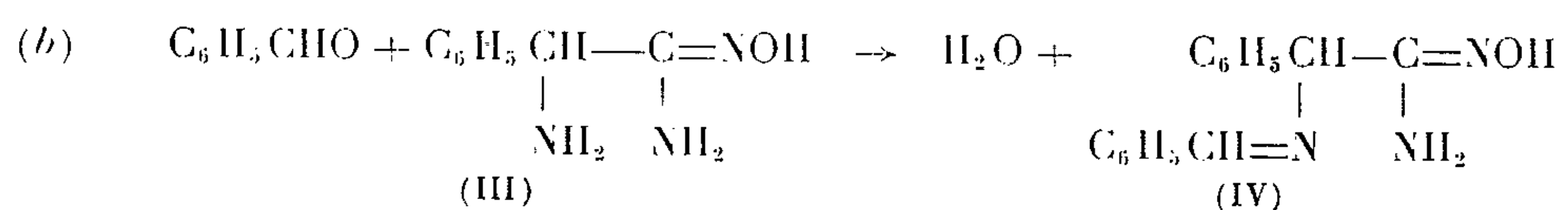
Les amidoximes à fonction simple

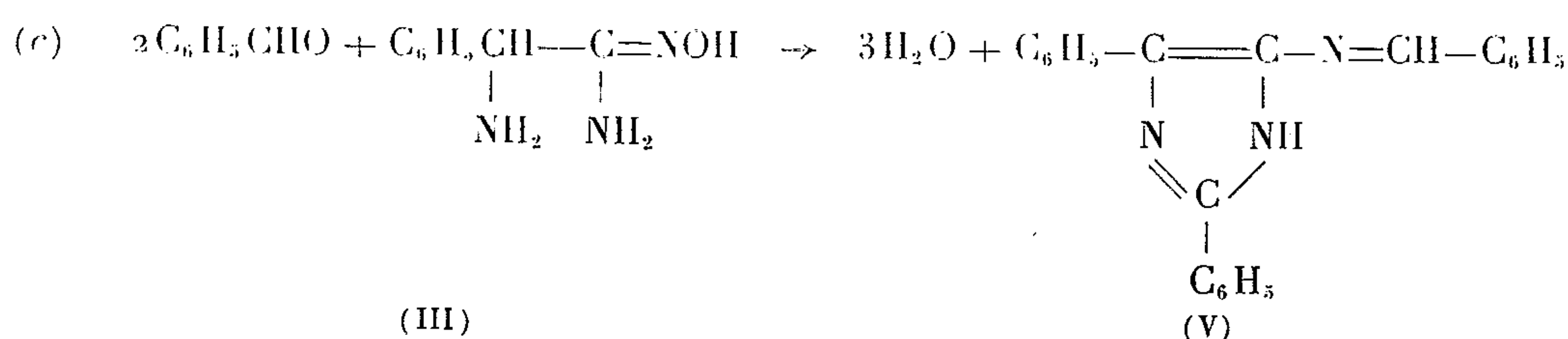


réagissent sur les aldéhydes en donnant des dérivés de la H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 (II) [1] :



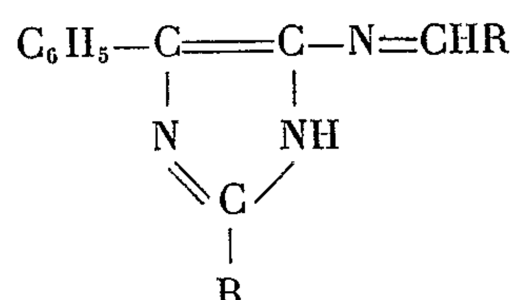
Ceci ne se produit pas avec l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime (III) [[2], [3]] qui réagit sur le benzaldéhyde, d'après (*b*) et (*c*) en donnant, soit la (benzylidène)-amino-2 phényl-2 acétamidoxime (IV), soit le (benzylidène)-amino-4 diphényl-2.5 imidazole (V) [[4], [5]] :



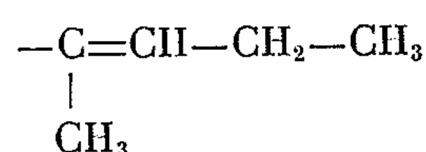


La réaction (*b*) est instantanée; la réaction (*c*) a lieu avec un rendement variable, par chauffage des réactifs à 70-80°C dans différents solvants (tableau A).

Les aldéhydes aromatiques RCH=O (R=o-ClC_6H_4, p-ClC_6H_4, p-$NO_2C_6H_4$) conduisent aussi, dans les conditions de la réaction (c), à des dérivés substitués (VI) de l'amino-4 imidazole :



Dans les mêmes conditions, le propanal donne aussi un dérivé (IX) de l'amino-4 imidazole, néanmoins le radical R fixé sur la chaîne latérale n'est pas, comme on pourrait l'attendre, le radical éthyle, mais le radical pentène-2-yl-2 :



dû vraisemblablement à la crotonisation de deux molécules de propanal.

L'addition de 2 à 3 % d'acide acétique glacial augmente considérablement les rendements, tout en réduisant le temps de réaction. C'est dans l'acide acétique pur qu'on obtient, instantanément d'ailleurs, les meilleurs rendements.

On a mesuré ces rendements pour les réactions avec le benzaldéhyde et le p-nitrobenzaldéhyde (tableau A) :

Tableau A.

	p-$NO_2C_6H_5CHO$.				C_6H_5CHO.	
	Solvant pur.		Solvant + CH_3COOH.		Solvant pur.	
Solvant.	t(h).	Rdt (%).	t(h).	Rdt (%).	t(h).	Rdt (%).
Benzène	3	38	0,1	50	3	31
Diméthylformamide	2	58	1	70	1	50
Méthanol	1	24	1	66	-	-
Pyridine	0,8	56	-	-	-	-
Acide acétique	0,1	83	-	-	1	75

L'étude du mécanisme de la réaction (c) et des dérivés obtenus est actuellement poursuivie.

Partie préparative. — Dérivés (VI) : D'une manière générale, on met en suspension 0,01 mole d'amino-2 acétamidoxime dans 10 ml de solvant, puis on ajoute 0,02 mole d'aldéhyde (0,03 mole pour le propanal) ; on chauffe vers 70-80°C pendant quelque temps (tableau A), puis on évapore sous

vide le solvant ou l'on dilue à l'eau; le précipité obtenu est recristallisé dans un solvant convenable. On a ainsi obtenu les composés suivants :

(benzylidène) amino-4 diphényl-2.5 imidazole (V) (recristallisé dans C_6H_6 + CH_3OH), F 219-220°C. Analyse : $C_{22}H_{17}N_3$, calculé %, C 81,80; H 5,31; N 13,0; trouvé %, C 81,57; H 5,77; N 13,23.

(*o*-Cl benzylidène) amino-4, *o*-Cl phényl-2 phényl-5 imidazole (VI), (C_6H_6), F 183°C. Analyse : $C_{22}H_{15}N_3Cl_2$, calculé %, C 67,40; H 3,86; N 10,72; trouvé %, C 67,10; H 3,99; N 10,80.

(*p*-Cl benzylidène) amino-4 *p*-Cl phényl-2 phényl-5 imidazole (VII), (C_2H_5OH), F 208°C. Analyse : $C_{22}H_{15}N_3Cl_2$, calculé % [*voir* (VI)]; trouvé %, C 67,87; H 4,15; N 10,31.

(*p*-NO_2 benzylidène) amino-4 *p*-NO_2 phényl-2 phényl-5 imidazole (VIII), ($C_6H_5NO_2$), F 333°C. Analyse : $C_{22}H_{15}N_5O_4$, calculé %, C 63,98; H 3,66; N 16,96; trouvé %, C 64,35; H 4,01; N 16,58.

(méthyl-2 pentène-2 ylidène) amino-4 éthyl-2 phényl-5 imidazole (IX), (CH_3OH), F 170°C. Analyse : $C_{17}H_{21}N_3$, calculé %, C 77,29; H 7,85; N 15,41; trouvé %, C 77,12; H 7,95; N 15,59.

Les dérivés (V), (VI), (VII) et (IX) ne contiennent plus d'oxygène.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) F. TIEMANN, *Ber.*, 22, 1889, p. 2412.

(2) J. BARRANS et F. MATHIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 896.

(3) P. L. DE BENNEVILLE et S. HOLLANDER, U. S. Patent n° 2.947.782, 2 août 1960.

(4) J. BARRANS, *Thèse* [*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 7, 1962 (imprimée en 1963)].

(5) S. CUSMANO et M. RUCCIA, *Gazz. Chim. It.*, 85, 1955, p. 208 et 1339.

GÉOLOGIE. — *Sur les poundingues tertiaires à très gros galets de granite du Synclinal de Saint-Antonin (Alpes-Maritimes) et les problèmes qu'ils posent.* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Les deux séries détritiques grossières superposées, séparées par une discordance et dont la supérieure est associée au volcanisme local, contiennent des poudingues grossiers où les éléments granitiques en particulier sont en grand nombre et atteignent de très forts calibres (jusqu'à des volumes de l'ordre de 2 m³). C'est dans la série supérieure que les galets granitiques montrent leurs plus grandes dimensions. Les faits paraissent exiger des points de provenance très proches, sur un socle cristallin très granitisé alors émergé et dénudé. Hypothèses complémentaires.

La présence de conglomérats à gros éléments de roches cristallines dans les « Sables de Saint-Antonin » a déjà été signalée (¹). Cependant leurs aspects réels paraissent avoir échappé jusqu'ici à l'observation. Il existe d'autre part, dans l'ensemble de la série détritique, des complications stratigraphiques. J'expose ailleurs l'ensemble d'observations qui m'ont montré l'existence de deux séries détritiques grossières superposées en discordance et dont la supérieure contient la formation volcanique déjà connue (²). Les deux séries superposées contiennent de nombreuses passées de galets pouvant constituer localement le stock principal de la formation détritique, surtout dans la série supérieure.

Or, on peut constater que dans une série comme dans l'autre, les conglomérats se caractérisent par : *a.* une très forte prédominance d'éléments cristallins, et de plus essentiellement granitiques; *b.* l'aspect très bien roulé de l'ensemble, notamment des granites sauf certains des plus gros; *c.* l'absence de classement des éléments; *d.* les tailles considérables atteintes par les galets et plus particulièrement ceux de granite et accessoirement de microgranite, surtout encore dans la série supérieure.

A première vue, les gros granites appartiennent à deux types, pouvant ne se distinguer d'ailleurs que par la présence de grands feldspaths dans l'un d'eux. De ces galets approchant 1 m de diamètre moyen ne sont pas rares, et les plus gros examinés dépassent déjà largement cette dimension : plus de 1,50 m de diamètre moyen (jusqu'à 1,80 m de long) dans la formation détritique inférieure, calibres encore plus forts dans la formation supérieure (jusqu'à 2,50 m de long). Dans les deux formations, les plus gros galets sont toujours bien émoussés mais peuvent être de formes générales polyédriques, à peu près trapézoïdales par exemple, plutôt qu'ovoïdes. Certains des galets mesurés ont jusqu'à 2 m³.

Il ressort de l'ensemble des observations que des décharges successives de galets contenant de très gros éléments se sont produites durant un laps de temps prolongé; ce phénomène plus ou moins permanent a été contemporain de mouvements auxquels est à attribuer la discordance séparant les deux séries détritiques, la génération des galets et particulièrement des

plus gros, en passant de la période antérieure à celle postérieure à l'individualisation de la discordance, ayant d'ailleurs été activée. Ce matériel détritique provenait en très grande partie d'un socle cristallin largement granitisé. On doit ajouter que la période postérieure à l'individualisation de la discordance a vu se manifester le volcanisme local.

Le lien génétique entre ces diverses catégories de faits paraît indubitable. Mais une question domine : quelle est la patrie d'origine des gros galets, et plus précisément des granites ?

Or non seulement la nature pétrographique et la très forte proportion des galets de granite correspondent mal aux affleurements environnants actuels du socle (Argentera, Tanneron), mais surtout leur calibre exceptionnel et le fait que certains des plus gros galets sont mal roulés retiennent l'attention. Un premier examen comparé effectué sur des galets roulés de torrents actuels me paraît confirmer l'idée que les gros galets tertiaires du synclinal de Saint-Antonin n'ont pu provenir que d'affleurements proches, situés à quelques kilomètres de distance.

Ceux-ci auraient donc disparu, chose qui n'a pu avoir lieu que comme conséquence d'un déplacement de la couverture. On peut concevoir alors qu'une « cordillère » caractérisée par un puissant exhaussement, la dénudation et l'érosion, en conditions subaériennes, d'un socle très granitisé, se serait individualisée au cœur-même de la zone subalpine; sa surrection aurait été liée aux mouvements générateurs de la discordance observée dans le synclinal de Saint-Antonin; à la suite de l'affaissement terminant le cycle de cette surrection, les deux régions de la couverture qu'elle avait séparées, mises en mouvement, se seraient ressoudées. Cette hypothèse inclut la nécessité de principe d'une discontinuité dans la variation des faciès de la série stratigraphique au passage de l'accident cicatriciel. Celui-ci devrait se retrouver dans un des contacts anormaux de chevauchement du voisinage du synclinal de Saint-Antonin; sa position et certaines de ses complications structurales ([3]) désigneraient alors plus précisément dans ce rôle le chevauchement du Vial.

D'après l'hypothèse que je présente ailleurs, un tel épisode serait oligomiocène. En tout cas, les cheminées du volcanisme du synclinal de Saint-Antonin seraient à rechercher aussi du côté de l'affleurement du socle englouti; selon la notion peu douteuse d'un lien génétique entre les divers faits observés, l'histoire de la cordillère supposée et celle de la manifestation volcanique seraient en effet inséparables.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) L. Bertrand, légende de la feuille Nice, 2e édition de la *Carte géologique de la France*; Y. Gubler, *Éc. Géol. Helv.*, 1958, avec quelques précisions pétrographiques.

([2]) J. Goguel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2211.

([3]) J. Goguel, *Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1936, p. 238.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la signification de la structure planaire dans le massif granitique de Mont-Louis (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Albert Autran**, présentée par M. Jean Wyart.

Une étude pétrographique et structurale du granite et des septa de gneiss qu'il renferme dans sa partie profonde, permet de montrer que la foliation du granite est mimétique de celle du gneiss et que, par suite, cette partie du granite est formée sur place. Ces caractères sont bien expliqués par une origine anatectique du granite.

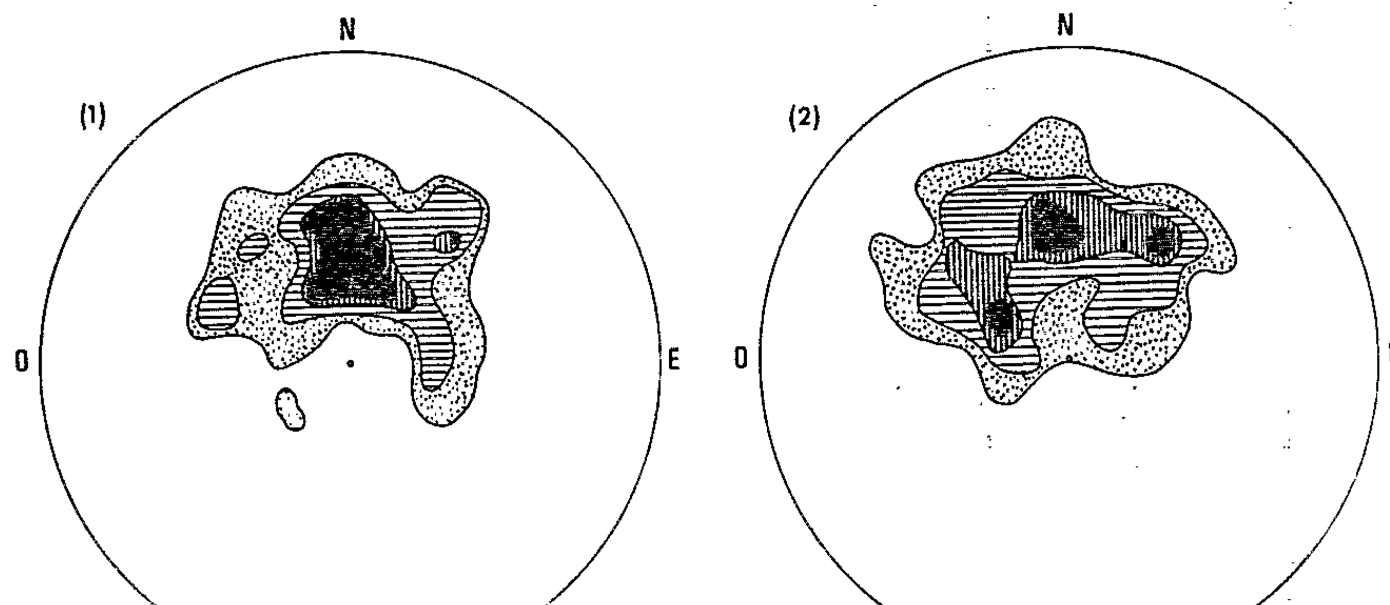
Le granite de Mont-Louis est le plus vaste granite circonscrit des Pyrénées (900 km²). Il se compose d'un granite homogène de forme stratoïde, passant en profondeur à une zone de granite hétérogène très chargé d'enclaves et septa parfois très grands de la base de la série paléozoïque et des gneiss sous-jacents ([1]). Ces septa permettent de reconstituer, sous le granite circonscrit homogène, un massif de gneiss œillés en dôme assez régulier, ceinturé par la base de la couverture paléozoïque. Une coupe schématique dans ce massif granitique montre ainsi :

1. *Une partie supérieure homogène* d'épaisseur variable (maximum probable de 4 500 m) formée de granite équant de composition généralement calco-alcaline. Sa périphérie est discordante sur la série sédimentaire paléozoïque. Une importante auréole de métamorphisme avec des cornéennes à sillimanite au contact du granite, entoure ce granite en massif circonscrit.

2. *Une partie profonde hétérogène,* elle-même composée de plusieurs zones : *a.* une zone supérieure composée du même granite que ci-dessus, mais *contenant de grands septa* de la série paléozoïque de base, chaque septum étant affecté du même métamorphisme de contact que la périphérie du massif; *b.* une mince zone (quelques mètres à 30 m) de granite très variable par sa structure et sa composition, chargé d'innombrables enclaves de toutes tailles, de *micaschistes à biotite, muscovite, sillimanite.* Cette zone évoque très souvent une brèche à ciment granitique; *c.* puis on trouve des *panneaux de gneiss œillés* très granitoïdes de dimensions variables (10 cm à 500 m) mêlés en proportion variée suivant les endroits à du *granite à structure planaire* de grain et de composition assez réguliers. La limite entre les zones 2 *b* et 2 *c* est toujours nette. C'est l'ancienne limite socle-couverture sédimentaire ([2]). Nous nous attacherons dans cette étude à décrire les rapports du gneiss et du granite dans la zone 2 *c*, à toutes les échelles d'observation et nous proposerons une interprétation du mode de formation du granite planaire.

Dans la partie visible du dôme granito-gneissique, le gneiss et le granite occupent approximativement le même volume. Le gneiss forme généralement de grands septa épais de plusieurs mètres à quelques dizaines de

mètres, alternant « banc par banc » avec des veines ou des corps épais de granite. Le granite recoupe aussi les bancs de gneiss et occupe par endroits de grands espaces (supérieurs à 100×100 m) où l'on ne trouve plus que de rares petites enclaves de gneiss. La foliation du gneiss est généralement plane, les faciès plissotés (anatexites) et nébulitiques sont très rares. *Le contact entre les deux roches est presque toujours très net* (défini à moins de 1 cm). *Dans tous les cas, à l'échelle de l'affleurement, la foliation du granite est parallèle à celle du gneiss* et, notamment lorsque le contact entre les deux roches fait un angle très fort avec elle, la foliation du granite prolonge exactement celle du gneiss.



STEREOGRAMMES DE PÔLES DE PLANS DE FOLIATION

(1) DANS LE GRANITE A STRUCTURE PLANAIRE (140 pôles) (2) DANS LES SEPTA DE GNEISS (155 pôles)

(Projection de l'hémisphère supérieur - Contours pour 6 %, 5 %, 3 %, 2 % du nombre de pôles)

L'étude de ces foliations à l'échelle cristalline va nous montrer que leur nature est très comparable dans les deux roches. *Le granite à structure planaire* est un granite calco-alcalin grossier à microcline, oligoclase basique (25-30 % An), biotite, un peu de muscovite, sans trace de cataclase notable. Sa foliation est marquée uniquement par la disposition des lamelles de mica non déformées et localement par des « schlieren » plus micacés, l'assemblage cristallin restant grenu. *Le gneiss œillé granitoïde* se distingue bien du granite par une foliation plus nette, un grain plus irrégulier et surtout des « yeux » plus ou moins abondants de microcline. La foliation, ici aussi, est essentiellement marquée par la disposition des micas (biotite brune déformée ou non, associée lamelle contre lamelle avec de la muscovite). Ils sont le plus souvent rassemblés en petites lentilles et traînées allongées dans la foliation (linéation). Le long de la vallée de la Têt, en aval de Mont-Louis, ces gneiss granitoïdes passent latéralement aux gneiss œillés mésozonaux non granitiques du massif de la Carança, interprétés comme des orthogneiss de granite ([3]) dont la foliation est une schistosité acquise par déformation et recristallisation métamorphique lors de la phase synschisteuse de l'orogenèse hercynienne ([4]). Les gneiss de la zone 2 *c* en diffèrent essentiellement par une

recristallisation importante ayant effacé presque entièrement la structure cataclastique primitive, mais leur foliation est équivalente et a même signification structurale que la schistosité des gneiss mésozonaux.

Pour étudier la répartition à grande échelle des plans de foliation nous les avons mesurés systématiquement sur le granite et le gneiss dans toute l'étendue de la zone 2 *c*, sauf sur la retombée sud du dôme granito-gneissique encore insuffisamment étudié. Nous avons ainsi recueilli 300 mesures. Reportées sur une carte elles dessinent harmonieusement la forme du dôme cartographié. Les stéréogrammes de pôles de plan de foliation construits avec ces mesures permettent encore mieux la comparaison (*fig.*) : le principal maximum de densité a les mêmes coordonnées dans les deux roches (EW-N 30°) et l'un des deux maximums latéraux du stéréogramme des gneiss coïncide avec le second maximum de celui du granite (N 40 E-NE 40). De plus en chaque petite région du dôme, le maximum local du granite correspond à celui du gneiss.

Nous constatons donc la même harmonie entre les foliations du gneiss et du granite à grande et à petite échelle. Rapprochant ce résultat, de la nature de ces foliations, nous pouvons conclure : *la foliation du granite, de Mont-Louis, dans sa partie profonde, est mimétique de la schistosité du gneiss qui y est conservé en septa; ce granite s'est donc formé sur place et n'a pas bougé de façon importante après sa formation.*

Dans ce cas particulier nous pouvons éliminer quelques explications possibles de la structure planaire d'un granite : écoulement laminaire d'un magma granitique partiellement cristallisé; schistosité d'un granite syncinématique.

Deux modes de formation du granite me paraissent compatibles avec les faits décrits ci-dessus : recristallisation des gneiss à l'état solide (= granitisation) ou fusion partielle et recristallisation sur place (= anatexie). En 1957, nous avions envisagé la première de ces hypothèses : depuis les études théoriques ou expérimentales sur la recristallisation en milieu solide, éventuellement sous contraintes, ont très peu avancé et nous ne pouvons pas les utiliser pour interpréter de façon univoque les caractères structuraux des deux types de roches du massif granito-gneissique. Au contraire, *l'utilisation des résultats expérimentaux* de Bowen et Tuttle ([5]), Wyart et Sabatier [([6]), ([7])], Winkler et von Platten ([8]) *nous permet d'expliquer la genèse de ce granite par anatexie du gneiss.* Sans entrer dans une analyse détaillée de ce phénomène qui sera développée par ailleurs, passons en revue les quatre facteurs qui contrôlent l'anatexie : la composition chimique du gneiss est très favorable (granite calco-alcalin); la température a certainement été suffisante car l'isograde de la sillimanite enveloppe le massif; la quantité d'eau disponible sur place était probablement très faible (socle granitique métamorphisé) mais nous pouvons penser que le phénomène d'anatexie déclenchera une percolation descen-

dante d'eau de la couverture vers la zone anatectique; la pression d'eau était élevée (proche de la pression solide). Dans ces conditions, lorsque le gneiss a atteint au cours du métamorphisme une température suffisante à la pression d'eau régnante, pour que la fusion apparaisse, la quantité fondue est restée très limitée par la faible quantité d'eau disponible (par exemple s'il y avait 1 % d'eau disponible il pouvait se former environ 10 % de magma contenant 7 à 9 % d'eau). La température continuant à s'élever, la proportion fondue s'accroît (car la teneur en eau de la partie fondue diminue et la percolation descendante est amorcée) et nous obtenons la disposition actuellement observée des septa de gneiss très abondants et de grande taille baignant dans un magma granitique. Au cours de cette fusion il est permis de penser que les biotites du gneiss ont fondu moins vite ou plus partiellement que les autres minéraux [expérience de fusion du granite de Westerly par Tuttle et Bowen, p. 83 ([5])] et sont restées au moins en partie sous forme de résidus cristallins dans le magma anàtectique. Lors de la cristallisation de ce magma, elles ont pu servir de germe à la cristallisation des nouvelles biotites du granite. Comme elles sont disposées suivant une foliation qui prolonge exactement celle du gneiss, c'est que les résidus cristallins n'ont pas bougé au cours de la fusion anatectique. Cela se comprend bien si la viscosité du magma est très forte [ce qui résulte aussi de sa faible teneur en eau ([9])] et l'anisotropie des contraintes, trop faible pour entraîner un déplacement appréciable du granite, mais éventuellement suffisante pour basculer légèrement les panneaux de gneiss les uns par rapport aux autres. Cette interprétation anatectique de la formation du granite est aussi la seule à pouvoir expliquer la nature tranchée des contacts entre granite et gneiss.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) A. Autran et G. Guitard, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 7, 1957, p. 245-270.

([2]) M. Fonteilles et G. Guitard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4299.

([3]) G. Guitard, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 130-131.

([4]) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 862-887.

([5]) O. F. Tuttle et N. L. Bowen, *Geol. Soc. Amer.*, 1958, Mém. 74.

([6]) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 201-210.

([7]) J. Wyart, *Sciences de la Terre*, 1955, n° hors série, p. 177-188.

([8]) H. G. F. Winkler et H. von Platen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, t. 24, nos 3-4, p. 250-259.

([9]) G. Sabatier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1340.

(Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris.)

TECTONIQUE. — *Sur les relations entre la série épimétamorphique de Bakel et les roches cristallines du Guidimakha dans la région de Mbout (Mauritanie méridionale).* Note (*) de MM. **René Dars** et **Jean Sougy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans la région située au Sud et à l'Est de Mbout, les roches cristallines du Guidimakha ne sont pas intrusives dans la série épimétamorphique de Bakel qui, au contraire, vient au-dessus, en recouvrement tectonique, par l'intermédiaire de mylonites généralement peu pentées. Ce style tectonique à caractères tangentiels, sans en avoir l'ampleur, n'est pas sans rappeler par certains traits celui de la tectonique d'Akjoujt.

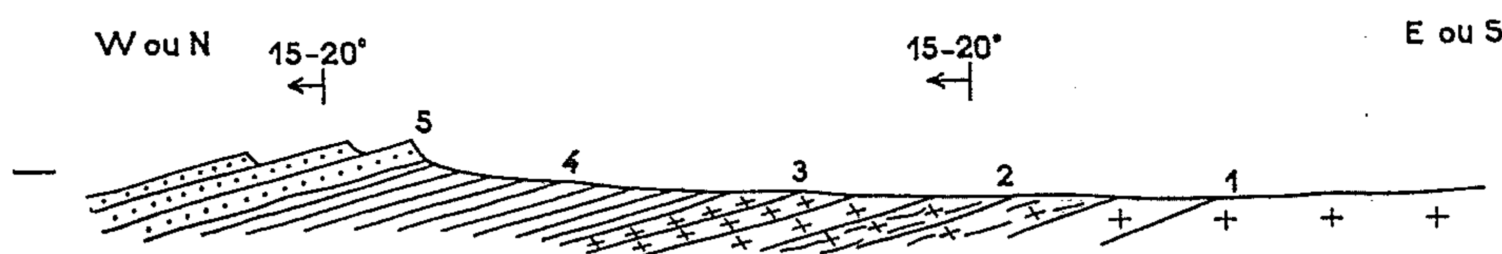
La carte géologique au 2 000 000e de la Mauritanie méridionale (1) montre, dans la région de Mbout, des schistes et quartzites métamorphiques appartenant à la série de Bakel-Akjoujt et des granites, postérieurs à cette série, dits du Guidimakha. Effectivement, depuis les travaux de M. Nicklès et M. Roques (2), ces roches éruptives ont toujours été considérées classiquement comme intrusives dans la série de Bakel-Akjoujt. Celle-ci étant attribuée au Birrimien (2) ou à l'Akwapimien (3), les « granites » du Guidimakha étaient classés dans les granites syntectoniques birrimiens ou même post-falémiens (4).

Cette interprétation structurale de l'Ouest africain a été remise en question à partir de 1957, lorsque l'individualité du Falémien a été mise en doute [(5), (6)]. Depuis, certains auteurs, allant plus loin, sont revenus à la première idée de F. Jacquet (7) et ont admis que la série de Bakel-Akjoujt était un équivalent métamorphique du Paléozoïque et de son homologue plissé, le Falémien [(8), (9), (10)]. Cette hypothèse admise, il en découlait un âge hercynien, ou tout au moins post-dévonien, pour les « granites » du Guidimakha, puisqu'on pensait qu'ils étaient intrusifs et syntectoniques dans du Paléozoïque métamorphique [(11), (12)].

Or, dès mars 1957, lors d'une tournée dirigée par L. Renaud, J. Sougy, frappé par la nature mylonitique et peu pentée des roches du contact, considérées alors comme des cornéennes, mettait en doute le caractère intrusif des granites dans la série de Bakel [*voir* aussi (13)]. A la suite de ces réserves, L. Renaud avait été amené à nuancer son interprétation et il écrivait (4) : « Ces observations apportent une confirmation du caractère « intrusif concordant » des granites du Guidimaka. Les faciès à épidote sont visiblement liés au contact, mais il semble qu'on doit y voir plutôt un terme dû au laminage qu'une forme de métamorphisme de contact ou, peut-être, une combinaison des deux phénomènes ».

C'est pourquoi, en décembre 1961, nous avons repris en détail l'examen d'un certain nombre de contacts de la région de Mbout entre Hassi Chems à l'Est et Djajibiné au Sud, en utilisant les photographies aériennes de l'I. G. N. et l'étude photogéologique de l'I. F. P. (14). Dans toutes les

coupes dont l'emplacement est indiqué sur le croquis de position, on retrouve la même disposition schématique suivante du contact : 5, quartzites à séricite; 4, faciès schisteux (séricitoschistes, quartzschistes, tufs feldspathiques schisteux); 3, mylonites concordantes; 2, granodiorite à amphibole laminée très écrasée; 1, granodiorite à amphibole, à passées bréchiques à épidote.



Sans étudier en détail LA SÉRIE MÉTAMORPHIQUE (4 et 5), nous y avons noté les ensembles suivants :

Quartzites : Ces roches qui donnent les reliefs les plus marquants sont claires, à grains de quartz dominants, étirés et engrenés, à micas flexueux plus ou moins parallèles à l'orientation des grains de quartz. Dans les monts Wa-Wa (piste de Kaédi), un niveau particulier de quartzite à ilménite, zircon et tourmaline abondants correspond à un ancien sable noir (comparable à ceux qui sont connus dans l'Assaba).

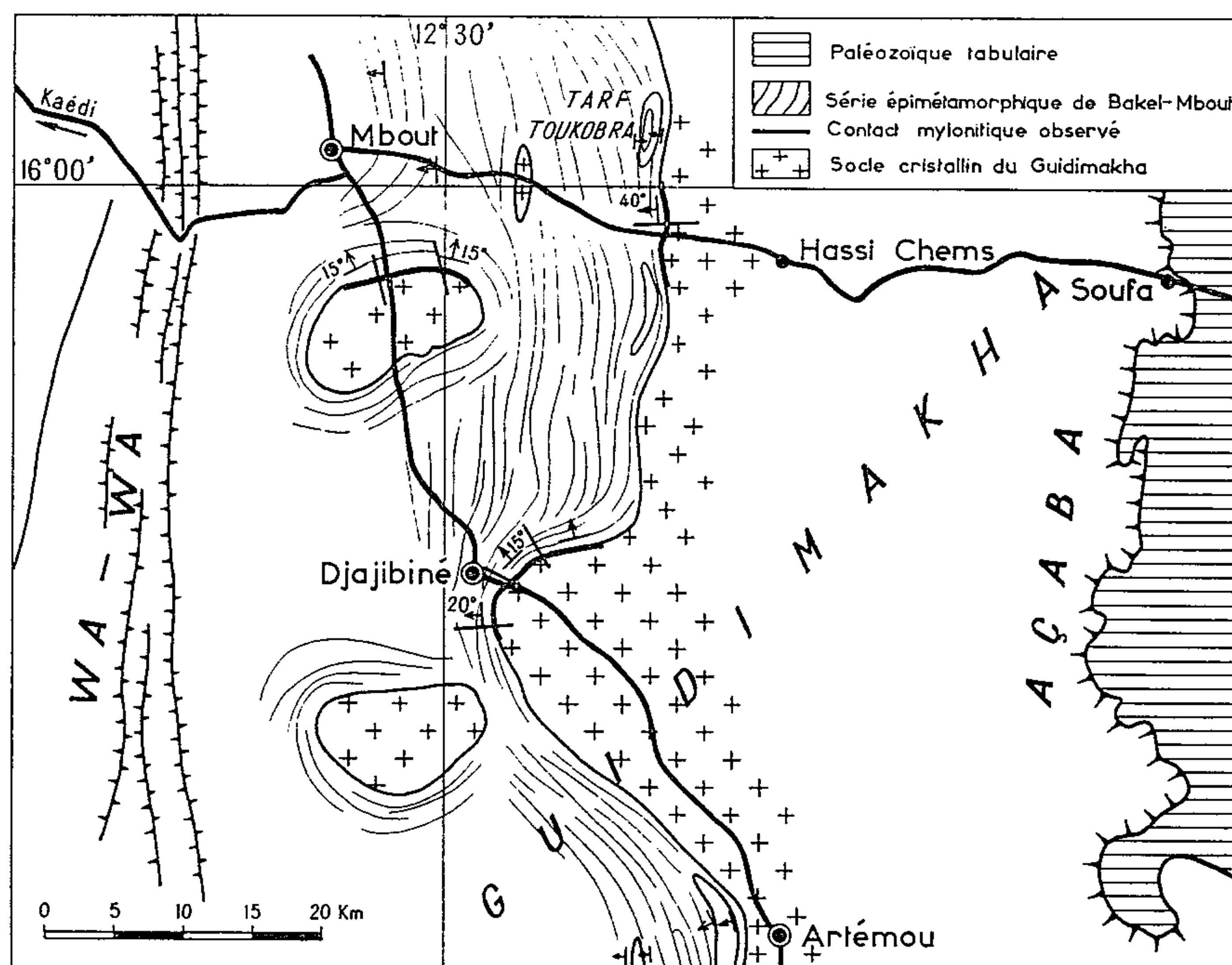
Schistes métamorphiques : Il s'agit surtout de séricitoschistes très quartzeux avec tous les termes intermédiaires jusqu'aux quartzites schisteux à séricite. Des séricitoschistes gris foncé se rencontrent aussi à Djajibiné. De plus vers la base, dans la coupe de cette localité, on rencontre des schistes feldspathiques blancs très fins qui, communiqués à G. Rocci, seraient d'anciens tufs rhyolitiques plus ou moins écrasés.

Les FORMATIONS CRISTALLINES DU GUIDIMAKHA ont fait l'objet d'une étude de G. Rocci ([15]) qui y distingue des granites à muscovite, des granites à biotite, des granodiorites à amphiboles et des diorites quartziques. Dans les coupes que nous avons étudiées, il s'agissait généralement de *granodiorites à amphibole*, présentant toutes un faciès plus ou moins étiré et mylonitique, les plans d'étirement étant toujours peu pentés et concordants avec la série métamorphique.

AU CONTACT DE CES DEUX GRANDS ENSEMBLES, on observe dans toutes les coupes, sur une épaisseur variant de quelques mètres à une centaine de mètres, des mylonites et des roches mylonitisées à tous les degrés. Ce sont des *mylonites* au sens de E. Raguin ([16]) et l'on peut y reconnaître tous les caractères microscopiques signalés par A. Demay ([17]). Sauf les mylonites à nodules, on y trouve les différents types de E. Raguin; mais ce sont les mylonites laminées qui dominent. Nous avons noté que la mylonitisation était plus apparente dans les granodiorites que dans les schistes surincombants. Les textures sont essentiellement cataclastiques, les

recristallisations étant peu abondantes et concernant le quartz et une partie de la séricite, plus rarement la hornblende verte. L'allure schisteuse des mylonites, surtout près des contacts, est due à un laminage sensiblement concordant avec les formations métamorphiques et non à une recristallisation métamorphique (minéraux cassés et déplacés). Épidote et zoïsite sont abondantes et se forment souvent aux dépens de la hornblende des granodiorites. Aucune des roches du contact ne peut être attribuée à un métamorphisme de contact. Les faciès observés sont ceux de roches déformées lors d'un mouvement.

Des brèches à épidote (quartzites à épidote), nombreuses en pierres volantes sur les regs, ont été observées en place, soit en concordance avec la schistosité des mylonites, soit en complète discordance (remplissage de fractures).



A Djajibiné on observe même une récurrence de mylonite de granodiorite au milieu des schistes tufacés eux-mêmes écrasés.

En conclusion, *dans la région de Mbout (de l'Est du Tarf Toukobra à Djajibiné) les schistes et quartzites métamorphiques de la série de Bakel reposent sur le socle cristallin du Guidimakha suivant un contact tectonique généralement peu penté, jalonné de mylonites.* Les roches cristallines du Guidimakha ne sont donc pas intrusives dans la série de Bakel qui, dans cette région, n'est pas granitisée. La direction moyenne Est-Ouest des mouvements est indiquée par l'étirement des minéraux (amphiboles). Leur sens de l'Ouest vers l'Est est suggéré par la structure générale. L'affleurement circulaire de granodiorite du Sud de Mbout est alors une fenêtre tectonique [tout au moins relative, puisque les géophysiciens ([18])

sont amenés par leurs observations à envisager que les « granites » eux-mêmes sont séparés de leurs racines].

Nous retrouvons là une certaine analogie avec des phénomènes de recouvrement observés plus au Nord à Akjoujt ([19]) et à Bou Leriah ([20]), avec toutefois une différence notable, l'absence d'un autochtone sédimentaire entre les deux ensembles; d'où une mylonitisation affectant non seulement la base de la couverture, mais également le substratum cristallin sur une notable épaisseur. On ne peut pour l'instant apprécier l'ampleur des mouvements tangentiels de cette couverture souple et d'ailleurs plissée (synclinal de Toukobra). Du fait que plus au Sud J.-P. Bassot ([21]) et R. Lille ([22]) décrivent des séries autochtones, on pourrait avoir ici une amorce de la tectonique tangentielle si développée en Mauritanie centrale.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) *Carte géologique de l'Afrique occidentale*, feuille nº 4, 1960, Dakar.
(2) M. Nicklès et M. Roques, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1452.
(3) M. Roques, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 18, 1948, p. 589-628.
(4) L. Renaud, *Mém. Bur. Rech. géol. min.*, nº 5, 1961, p. 81-83.
(5) R. Dars et J. Sougy, 76e *Coll. C. N. R. S.*, Paris, 1957, p. 223-237.
(6) C. Bense et J. Delpy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2388.
(7) *in* F. Jacquet et M. Nicklès, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1163.
(8) J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3035.
(9) J.-P. Bassot et J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3206.
(10) J.-P. Bassot et J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4405.
(11) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 185.
(12) C. Bense, *Les formations sédimentaires de la Mauritanie méridionale et du Mali nord-occidental* (*Thèse*, 15 décembre 1961, Nancy), p. 210.
(13) J. Sougy, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73, 1962, p. 871.
(14) R. Lacot et J.-Y. Scanvic, Rapport I. F. P., Réf. 3.455, 1959.
(15) G. Rocci, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3200-3202.
(16) E. Raguin, *Bull. Carte géol. Fr.*, 29, 1925-1926, p. 1-18.
(17) A. Demay, *Mém. Carte géol. Fr.*, Paris, 1942.
(18) C. Blot, Y. Crenn et J. Rechenmann, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1131.
(19) F. Tessier, R. Dars et J. Sougy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1186-1188.
(20) J. Sougy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 436-445.
(21) J.-P. Bassot, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1963.
(22) R. Lille, Rapp. B. R. G. M., Dakar, 1964, DAK 64-A 1.

(*Facultés des Sciences de Paris et de Dakar.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Contribution géophysique à la paléogéographie du bassin du Logone* (*République du Tchad*). Note (*) de M. **Pierre Louis**, présentée par M. Jean Coulomb.

Dans une Note présentée en 1962 (1), nous avions analysé la carte gravimétrique de reconnaissance du bassin du Logone établie par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer. Nous avions admis l'existence d'un profond bassin sédimentaire, le bassin de Doba (du nom de la préfecture de cette région), existence qui avait été confirmée par des campagnes de prospection électrique et de séismique réfraction. La séismique suggérait une puissance sédimentaire maximale de l'ordre de 4 000 m.

Ces études géophysiques complémentaires avaient permis de distinguer dans le remplissage trois grands ensembles sédimentaires :

— une série inférieure de résistivité moyenne (entre 100 et 400 Ω-m), caractérisée en séismique par une vitesse de 3 000 à 3 400 m/s;

— une série intermédiaire très conductrice (résistivité inférieure à 10 Ω-m) caractérisée par une vitesse de 2 300 m/s;

— une série supérieure hétérogène mais dans l'ensemble électriquement résistante, de vitesse identique à la série précédente.

Les géologues ont proposé des interprétations pour ces formations de caractéristiques physiques différentes :

— la série inférieure correspondrait à des grès supposés être du Continental-Intercalaire;

— la série intermédiaire argileuse donne lieu à deux hypothèses très différentes. Il peut s'agir soit de formations lacustres continentales, soit de formations marneuses marines;

— la série supérieure correspond à des formations sablo-argileuses du Continental terminal partiellement connues par sondages.

Dans l'interprétation de la série intermédiaire qui est un problème économique important, car la présence de faciès marin pourrait donner un intérêt pétrolier à cette région, nous pensons que nos dernières études gravimétriques et électriques apportent des éléments nouveaux, que nous indiquerons ici.

Hypothèse de l'existence d'une formation marine. — Ph. Wacrenier est le premier géologue a avoir émis l'idée que la fosse de Doba pouvait avoir été touchée par une invasion marine crétacée venant de la Bénoué. Il a constaté que l'allongement de la fosse de Doba était parallèle à l'allongement des bassins crétacés qui affleurent à l'Ouest, au Cameroun. En particulier il a insisté sur le fait que le bassin de Lamé se trouve dans l'allongement de la fosse de Doba. Il en a déduit qu'il n'est pas impossible que la transgression marine cénonamienne dont

témoignent les calcaires à Lumachelles du bassin de Lamé ne se soit prolongée jusque dans le bassin de Doba et n'ait donné lieu à des dépôts avec un faciès abyssal (marnes). La carte (*fig.* 1) schématise cette hypothèse.

La couverture tertiaire et quaternaire masquant tous les dépôts, aucun contrôle n'est possible en surface. L'existence, à une certaine époque, d'une communication de la fosse avec le golfe de la Bénoué par un seuil que J. Mermillod, géologue au B. R. G. M., propose d'appeler « détroit de Pala », reste donc une supposition.

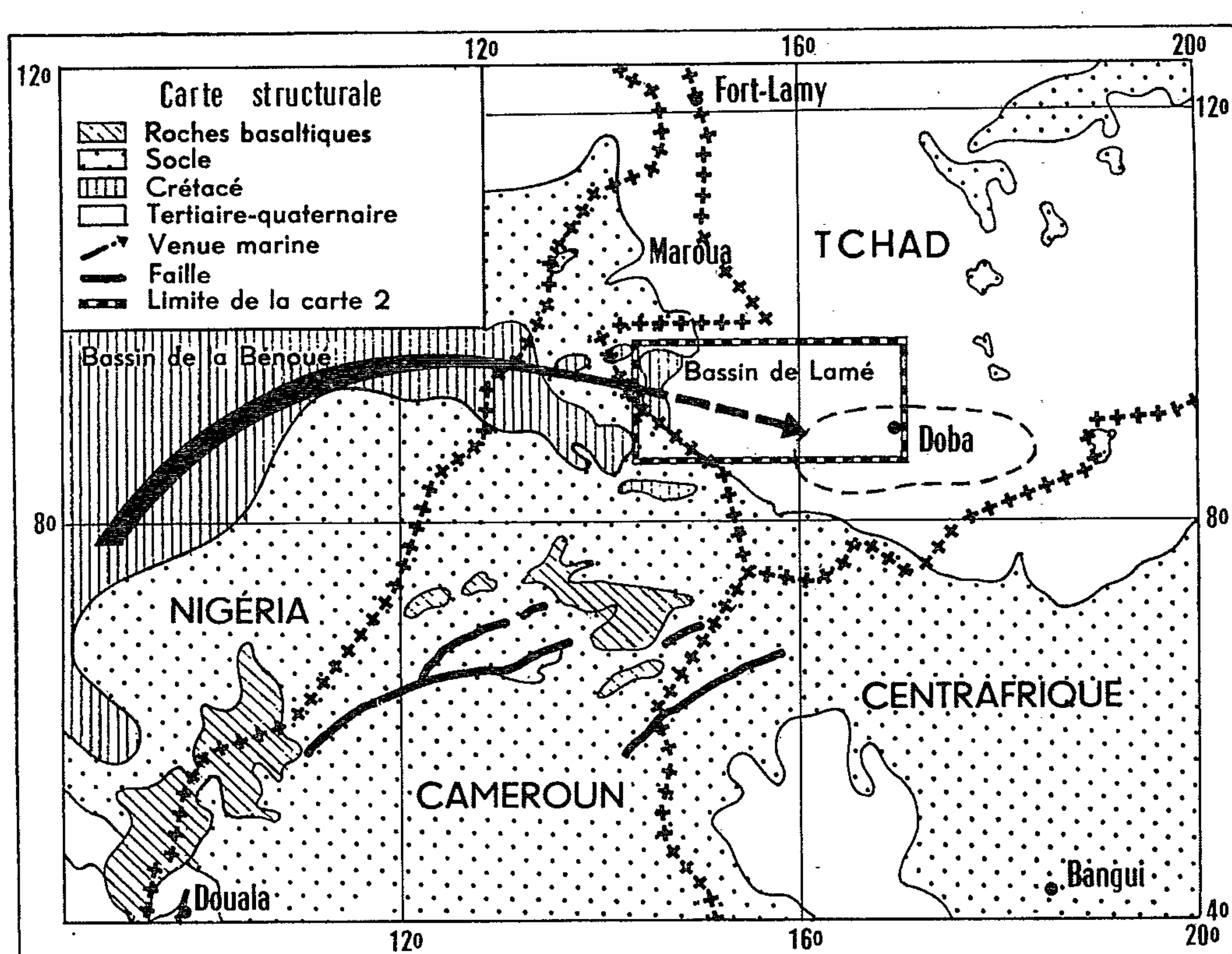


Fig. 1.

Nous allons voir les arguments que la géophysique peut apporter dans le débat.

Examen du levé gravimétrique et des sondages électriques réalisés dans la région de Pala. — La carte (*fig.* 2) représente les courbes tracées de 10 en 10 mgals de l'anomalie de Bouguer.

L'examen de la carte gravimétrique vient en aide à l'hypothèse de Ph. Wacrenier. En effet, le « détroit de Pala » dont l'existence est indispensable pour avoir permis un remplissage marin semble bien se marquer en gravimétrie. Il suffit de regarder la carte pour constater l'ouverture vers l'Ouest du bassin de Doba, marquée dès l'isanomale, 50 mgals.

En outre, une série de sondages électriques en grande ligne (certains atteignent 12 000 m) réalisés entre les affleurements du socle au Sud (point de coordonnées 8°40 N, 15° 10 E) et la ville de Pala indique un épaississement sédimentaire important (il dépasse 1500 m). Celui-ci apparaît très rapidement dès qu'on s'écarte d'une dizaine de kilomètres des affleurements du socle tant au Nord qu'au Sud.

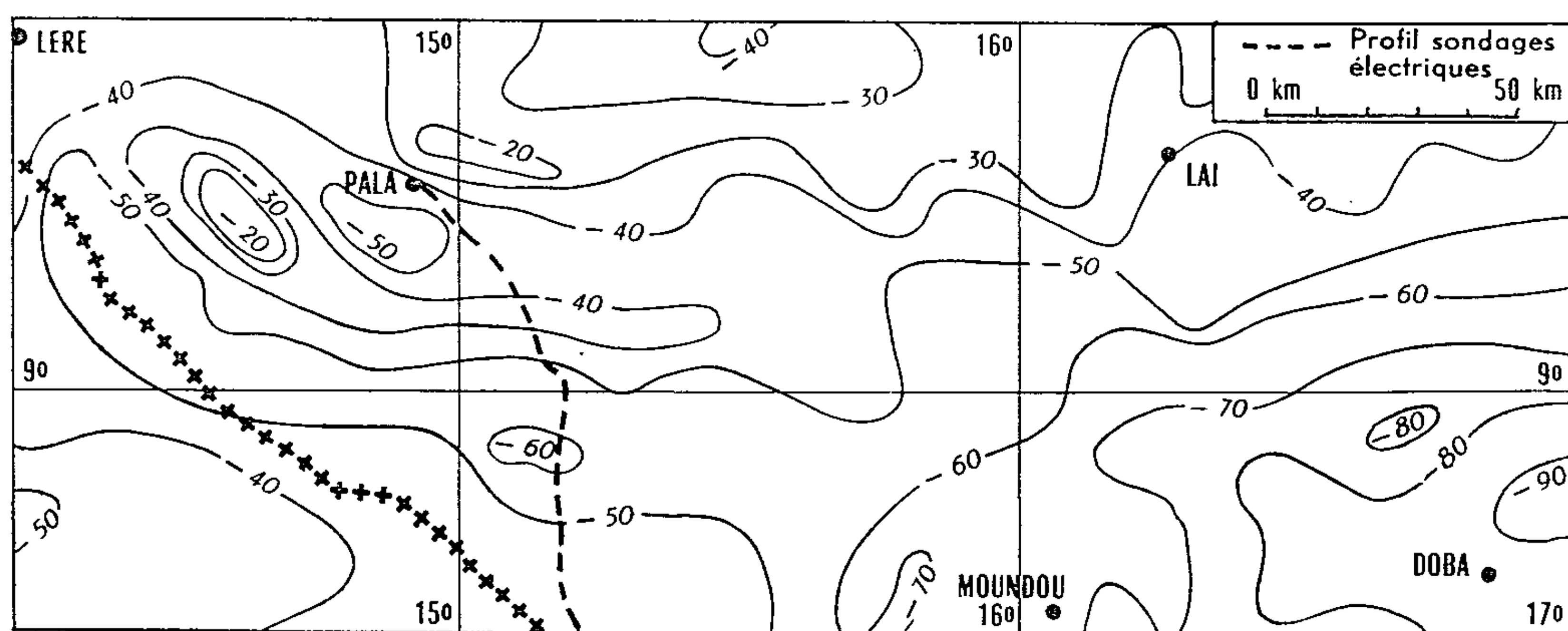


Fig. 2.

Il semble d'ailleurs d'après les sondages électriques que si seule la présence de sédiments se faisait sentir, l'anomalie gravimétrique de Doba devrait s'ouvrir plus largement vers l'Ouest. Il est probable que les valeurs de l'anomalie de Bouguer plus faiblement négative qui apparaissent vers le milieu du profil de sondages électriques sont dues à des intrusions de roches lourdes dans le socle.

En résumé, il semble donc que les dernières études géophysiques viennent appuyer la possibilité d'existence au Crétacé d'une communication marine entre le bassin de la Bénoué et la fosse de Doba. Il n'est donc pas interdit de penser que cette zone puisse présenter un intérêt pétrolier bien que le volcanisme du Cameroun qui l'a probablement atteint ([1]) soit un élément défavorable.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3732.

(*Centre Géophysique O.R.S.T.O.M., Bangui, République Centrafricaine.*)

BOTANIQUE. — *Contribution à l'étude du cycle de reproduction sexuée du* Sciadopitys verticillata. Note (*) de M. **Marcel Gianordoli**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude précise la chronologie du cycle reproducteur du *Sciadopitys verticillata*. Un intérêt particulier a été accordé au mode de cloisonnement imparfait de la tétrade ♀, à la répartition de l'amidon et du chondriome de la cellule-mère, ainsi qu'aux structures archégoniales : col, mitose incomplète du noyau de la cellule centrale, répartition du chondriome dans le cytoplasme de l'oosphère, existence de 2 % d'oosphères binucléées.

A notre connaissance, seuls Arnoldi ([1]), Lawson ([2]) et Tahara ([3]) ont étudié certains aspects de la reproduction sexuée du *Sciadopitys verticillata*.

Cette Taxodiacée monoïque endémique du Japon, rare en France, est fertile sous le climat breton ([4]). Les principales phases du cycle reproducteur, qui s'effectue en deux ans, sont datées sur la figure 1. Les noyaux des organismes haploïdes et diploïdes de cette espèce (à l'exception des noyaux spermiques et du noyau de l'oosphère) possèdent la structure semi-réticulée à chromocentres collectifs [*cf.* Delay ([5])]. Au moment de la pollinisation (*fig.* 1), le nucelle, non recouvert par le tégument ovulaire (*fig.* 2), ne présente aucune différenciation de cellule ou de tissu sporogène. Le pollen parvient donc sur le sommet dénudé du nucelle par l'intermédiaire d'une goutte réceptrice, mais sans avoir à traverser de conduit micropylaire. Un mois plus tard, le tégument ovulaire recouvre le nucelle et obture complètement le micropyle (*fig.* 3). Dans l'axe du nucelle et au niveau de séparation d'avec le tégument ovulaire, s'est alors différenciée la cellule-mère à noyau quiescent ou en début de prophase méïotique et au cytoplasme chargé de grains d'amidon. Les cellules entourant le sporocyste ♀ s'organisent en un tissu nourricier de forme ovoïde (*fig.* 3). Aux stades pachytène et diplotène de la méïose, les grains d'amidon de la cellule-mère se répartissent en deux groupes (*fig.* 4 *a* à *c*) : l'un (environ 70 % des grains) forme un croissant hilaire sous les chromosomes prophasiques, l'autre groupe se localise au pôle micropylaire (*fig.* 4 *b* et *c*). A la télophase hétérotypique (*fig.* 4 *d*), on ne distingue pas de restes fusoriaux entre les deux noyaux en voie de reconstitution; les deux noyaux haploïdes ne sont séparés par aucune membrane et baignent dans un cytoplasme commun (*fig.* 4 *d* à *g*). La mitose homéotypique affectant ces deux noyaux identiques est, par contre, suivie de cytodiérèse et l'on aboutit à une tétrade où les deux noyaux centraux sont dans un même cytoplasme (*fig.* 4 *h* à *l*). Le mégaspore hilaire a hérité de 70 % des grains d'amidon et possède des chondriosomes, alors que le reste de la tétrade contient quelques grains d'amidon mais pas de chondriosomes. Lors de la télophase homéotypique, les chromosomes des trois noyaux micropylaires s'accolent les uns aux autres et forment d'épais amas chroma-

tiques; la structure semi-réticulée interphasique ne réapparaît pas, ce qui marque la dégénérescence précoce de ces trois mégaspores. Les deux noyaux haploïdes médians peuvent se chevaucher ou se trouver au même niveau dans la tétrade (*fig.* 4 *i* et *j*). Lors de leur dégénérescence, ils

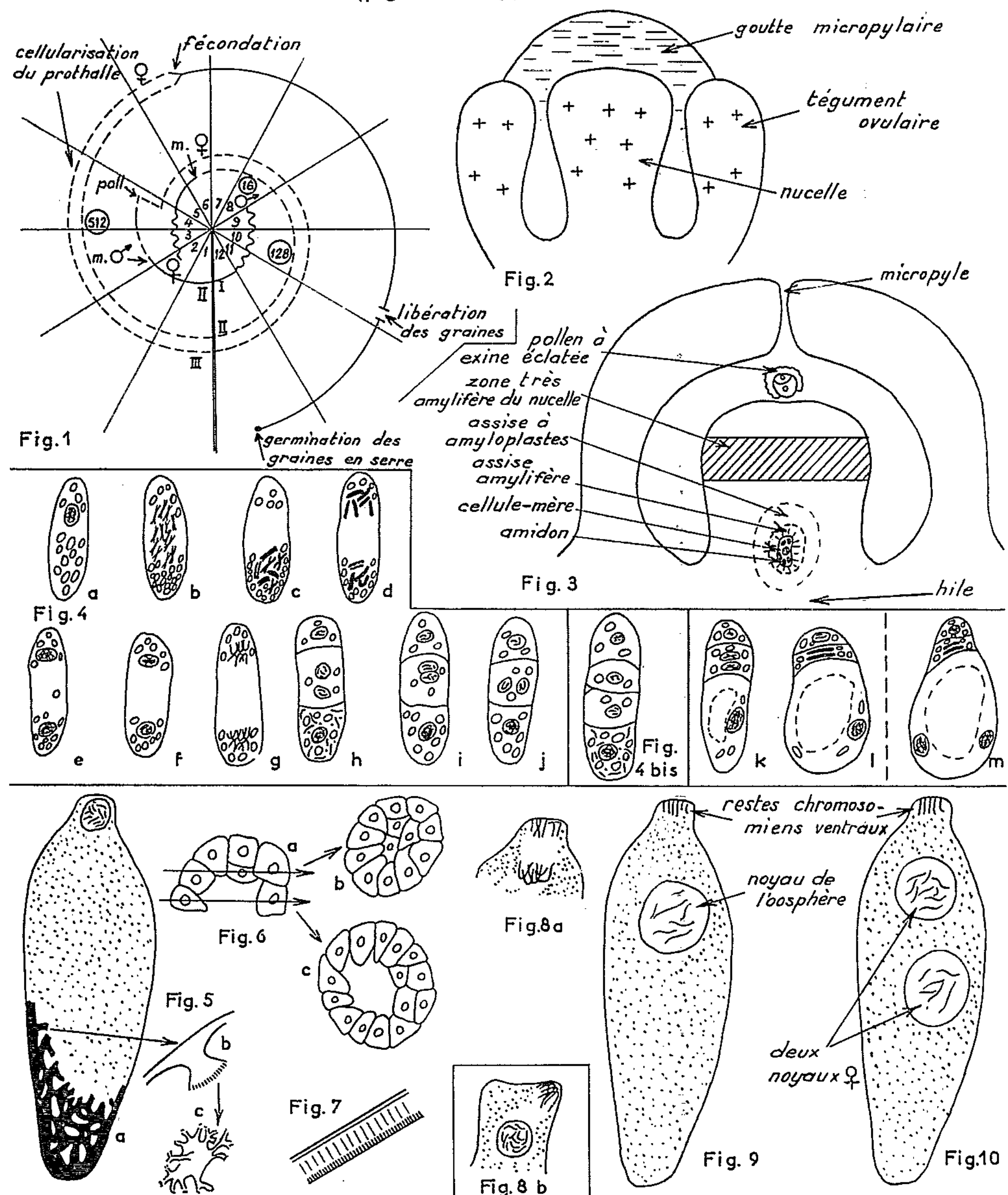


Fig. 1 : Schéma [*cf.* Favre-Duchartre ([10])] du cycle reproducteur du *Sciadopitys verticillata*. — Fig. 2 et 3 : Coupes longitudinales axiales d'ovules; 2, au stade de la polinisation ⊕, emplacements de mitoses (G × 140); 3, juste avant la méïose ♀ (G × 40). — Fig. 4 et 4 *bis* (G × 170) : 4 *a* à *l* : Méïose ♀; 4 *m* : Prothalle ♀ cénocytique. — Fig. 5 (*a* : G × 40; *b* et *c* : G × 1700) : Archégone au stade cellule centrale, aspect de la membrane archégoniale. — Fig. 6 (*a*, *b*, *c*) : Coupes longitudinales (*a*) et transversales (*b* et *c*) du col archégonial (G × 65). — Fig. 7 : Membrane prothallienne coupée perpendiculairement à son plan (G × 1600). — Fig. 8 (*a*, *b*) : Mitose du noyau de la cellule centrale (*a*) chez *Sciadopitys verticillata* (G × 55); (*b*) chez *Chamæcyparis lawsoniana* (G × 225). — Fig. 9 et 10 : Coupes longitudinales axiales (G × 40); 9, d'un archégone mûr; 10, d'un archégone à oosphère binucléée.

forment deux croissants picnotiques peu discernables l'un de l'autre alors que le noyau de la mégaspore micropylaire garde son individualité (*fig.* 4 *i* à *m*). Exceptionnellement (1 cas sur 49), une tétrade possédait une fine membrane entre les deux noyaux médians (*fig.* 4 *bis*). Ainsi que l'avait affirmé Lawson [2], le non cloisonnement après la mitose hétérotypique est cependant la règle dans le genre *Sciadopitys*. On peut comparer ce fait au cas de *Gnetum* où le gamétophyte ♀ a une origine tétrasporique [*cf.* Fagerlind [6]]. Lors de la croissance de la mégaspore hilaire, les grains d'amidon diminuent en nombre et en taille et disparaissent peu avant la division du noyau de la mégaspore (*fig.* 4 *k* et *l*). Au contraire, dans les trois autres mégaspores, des grains d'amidon de taille identique à ceux de la cellule-mère persistent à tous les stades de dégénérescence de ces cellules (*fig.* 4 *k*). Les stades nucléaires traversés par le prothalle cénocytique et sa cellularisation sont notés sur la figure 1. Ce développement diffère de celui décrit par Lawson qui, travaillant sur un arbre des *Kew Botanical gardens* de Londres, note que la mégaspore hilaire reste 10 mois sans se diviser.

Cinq à huit initiales d'archégones, non réunies en un complexe, apparaissent début-mai. Début-juin, l'archégone possède sa taille adulte [620 μ × 185 μ (*fig.* 5)]. Le prothalle est alors un ellipsoïde relativement volumineux (3,5 mm × 1,5 mm) entouré d'une membrane prothallienne épaisse (2,5 μ) apparaissant différenciée en trois zones après coloration à l'hématoxyline (*fig.* 7). Le noyau de la cellule centrale est localisé sous un col multicellulaire en forme de dôme creux (*fig.* 6 *a*, *b* et *c*). La membrane interne de l'archégone possède une importante armature de nature polysaccharidique (Schiff-positive après hydrolyse à l'acide periodique), qui émet des digitations dans le cytoplasme de la cellule centrale (*fig.* 5 *a*, *b* et *c*). Tous les stades de la mitose de maturation sont synchrones dans les divers archégones d'un prothalle. Il ne se reforme pas de noyau ventral, car, dès l'anaphase, le comportement des deux groupes chromosomiens est différent (*fig.* 8 *a*) : alors que les chromosomes du pôle interne possèdent la forme en V typique du stade anaphase, ceux du pôle périphérique apparaissent comme des bâtonnets tordus qui resteront longtemps décelables sous le col archégonial (*fig.* 8 *a*, 9 et 10). Le territoire habituellement occupé par le noyau ventral a la même structure que l'enchylème de l'oosphère; il n'est limité par aucune membrane et de nombreuses cavités l'envahissent bientôt. Ainsi, la mitose de maturation n'est pas suivie de cytodiérèse et ne réalise même pas de télophase du côté ventral. L'étude du même stade faite chez le *Chamæcyparis lawsoniana* (Cupressacée) nous a amené à la même conclusion, sinon que, dans cette espèce, les chromosomes du pôle ventral acquièrent la forme anaphasique typique et dégénèrent en se fondant les uns aux autres (*fig.* 8 *b*). Rappelons, à ce propos, que chez *Taxus baccata* [*cf.* Favre-Duchartre [7]], la cellule centrale ne se divise même pas et est directement fécondable.

Le noyau de l'oosphère grossit beaucoup, sa chromaticité diminue, mais l'on y distingue toujours de fins filaments Feulgen-positifs. Le chondriome de l'oosphère, qui comprend des amyloplastes globuleux, est uniformément réparti sans qu'il y ait prédominance autour du noyau, dans les territoires cytoplasmiques exigus entourant les granules protéolipidiques [*cf.* Camefort ([8])] dont ce cytoplasme est chargé. Dans environ 2 % des oosphères vierges que nous avons observées (3 sur 148), la cavité archégoniale contient, en plus des restes chromosomiens ventraux, deux noyaux de taille et de structure identiques à ceux d'une oosphère normale (*fig.* 11). De telles oosphères binucléées ont déjà été décrites par Favre-Duchartre ([9]) dans le genre *Cephalotaxus.*

En conclusion, soulignons la persistance, dans ce genre habituellement classé parmi les Taxodiacées, de plusieurs caractères considérés comme primitifs : monoecie, maintien d'une mitose du noyau de la cellule centrale, rigoureuse simultanéité de cette mitose dans les différents archégones du prothalle, existence d'oosphères volumineuses, complexité du col archégonial, présence d'une membrane prothallienne complexe, importance du prothalle ♀ au moment de la fécondation.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) *Bull. Soc. Imp. Nat. de Moscou,* 16, 1900, p. 449-476.
(2) *Annals of Botany,* 24, 1910, p. 409-419.
(3) *Cytologia,* Fujii Jub. Vol., 1937, p. 14-19.
(4) M. et Mme Hunt m'ont toujours laissé accéder à leur domaine pour la récolte du matériel.
(5) *Comptes rendus,* 248, 1944, p. 76-78.
(6) *K. Svensk vetensk. Akad. Handl.,* 19, 1941, p. 1349-1352.
(7) *Comptes rendus,* 246, 1958, p. 979.
(8) *Comptes rendus,* 248, 1959, p. 1568-1570.
(9) *Comptes rendus,* 243, 1956, p. 1349-1352.
(10) *Silvæ Genetica,* 1, 1962, p. 16-19.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims,*
3, *rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

ALGOLOGIE. — *Existence d'une caryogamie facultative chez l'*Acrosiphonia spinescens *(Kütz.) Kjellm.* Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez cette seconde espèce étudiée, la suppression de la caryogamie conduit encore à la formation de faux zygotes qui donnent des thalles micto-haploïdes d'aspect analogue à celui des gamétophytes filamenteux dont ils sont issus. Les sporophytes codioloïdes unicellulaires proviennent des vrais zygotes à caryogamie normale.

Dans une Note précédente [1], consacrée au premier cas connu d'une Algue présentant un développement micto-haploïde, l'*Acrosiphonia incurva* d'Islande, quelques faits ont été signalés en faveur de l'existence de ce même phénomène chez l'*Acrosiphonia spinescens* de Bretagne, dont le cycle, digénétique et hétéromorphe, a fait l'objet d'études antérieures [2]. Un nouvel examen de la reproduction du gamétophyte de cette espèce a maintenant permis de le confirmer.

Un abondant matériel, récolté sur les rochers, au Nord de l'île Verte, près de la Station Biologique de Roscoff, a été placé, à Paris, en cultures conditionnées (température : 8-10°C; éclairement : 1000 lx; durée journalière : 14 h; eau de mer enrichie selon la formule de Schreiber). Tous les 10 jours environ, du 11 avril au 13 mai 1964, ces Algues ont produit des gamètes en grande quantité, ce qui a permis l'établissement de quatorze lots de cultures, chacun contenant un grand nombre de cellules copulantes. En suivant l'évolution de ces dernières, par les processus de fixation et coloration précédemment employés, il a été possible de constater que, dans un même lot de culture, la fusion des pronucléi *a lieu* ou *n'a pas lieu*. Selon le cas, le développement est tout à fait différent.

a. En cas de caryogamie normale, on constate que la fusion des pronucléi peut se réaliser instantanément dans les planozygotes; mais généralement elle s'effectue dans les 48 h qui suivent la plasmogamie. La germination des zygotes commence presque immédiatement après la fusion des noyaux, par l'apparition d'un tube incolore dans lequel s'engagent le contenu cellulaire et le noyau unique. Les deux stigmas disparaissent. Mais l'un d'eux peut persister plus longtemps; de même, l'un des deux pyrénoïdes semble disparaître, ce qui laisse penser à la dégénérescence d'un des plastes dès le début de la germination. Au cours des trois semaines suivantes, ces zygotes ne cessent de s'allonger et de grandir pour enfin se transformer en grosses ampoules irrégulières prolongées en arrière par un stipe tortueux, faussement cloisonné. Des cultures sur substrat gélosé montrent que les zygotes pénètrent activement dans ce milieu; la fausse septation marque les diverses étapes de la progression cellulaire. Au bout de ce temps, le noyau unique occupe le centre de la cellule et le plaste possède également deux pyrénoïdes. Par la suite les zygotes

élaborent une paroi épaisse, se gorgent de réserves et passent au repos. Souvent le stipe se résorbe. Mais le noyau reste unique. Des études antérieures ont permis d'établir que ces zygotes représentent les sporophytes de l'Algue et que ceux-ci passent 10 mois de l'année comme endophytes du *Petrocelis cruenta* où ils avaient été considérés comme une espèce indépendante, le *Codiolum petrocelidis* [2].

b. Durant ce même laps de temps, on assiste à l'évolution des faux zygotes. Pendant les 10 premiers jours de leur existence ils passent par une sorte de dicaryophase. Sans former un tube de germination, sans se cloisonner, ces éléments pseudogames accroissent seulement leur volume. Les plastes, provenant de deux cellules copulantes, se fusionnent pour former un plaste unique, perforé et pariétal, renfermant les deux pyrénoïdes initiaux et les deux stigmas qui persistent. Les deux pronucléi demeurent indépendants. Quand les faux zygotes ont environ 10 jours, ils s'allongent. Cette élongation est marquée par l'écartement des pronucléi, l'étirement du plaste qui élabore de nouveaux pyrénoïdes, et la disparition des stigmas. A la fin de ce stade dicaryotique aucun signe de multiplication nucléaire ni de dégénérescence de l'un des noyaux n'a été observé. Des faux zygotes entiers sont, par contre, capables de dégénérer dans les cultures et cela peut maintenant être admis aussi pour les gamètes restants.

L'étape suivante se caractérise par un cloisonnement transversal qui sépare désormais définitivement les deux pronucléi l'un de l'autre. Chacun va évoluer indépendamment par des divisions qui ne sont pas nécessairement synchrones dans les deux cellules. L'une peut renfermer deux ou trois noyaux, tandis que l'autre n'en contient qu'un seul. On constate aussi que les noyaux se divisent librement dans les cellules, indépendamment du cloisonnement. Cependant dès que la cellule est trinucléée, elle ne tarde généralement pas à se cloisonner.

Toutes ces divisions s'effectuent dans le même plan, de façon soit linéaire, soit plus ou moins rayonnante. Selon le cas, elles aboutissent à la formation, soit d'un protonéma à cellules uni ou binucléées, soit d'un disque pseudoparenchymateux, l'un et l'autre étalés sur le substrat. Lorsque cet appareil rampant compte une vingtaine de cellules, observables environ après un mois de culture, certaines d'entre elles engendrent des filaments dressés, d'abord simples, puis ramifiés et pourvus de rhizoïdes descendants. Leurs cellules renferment alors un grand nombre de noyaux qui se divisent en étroit rapport avec le cloisonnement cellulaire, selon le mécanisme de migration nucléaire connu chez ces Algues. Les plantes ainsi obtenues présentent tous les caractères structuraux des gamétophytes dont elles sont issues.

La particularité remarquable de ces plantes est qu'elles ont à leur origine deux noyaux gamétiques haploïdes qui ont refusé de se fusionner. Ce sont par conséquent des organismes micto-haploïdes. De ce point de

vue elles diffèrent des gamétophytes purement haploïdes qui sont issus des zoospores méiotiques du *Codiolum* et qui les précèdent nécessairement dans le cycle. Cependant il faut souligner que, du fait de l'évolution indépendante des pronucléi après le premier cloisonnement de l'embryospore, chaque filament dressé du thalle micto-haploïde est composé de cellules renfermant *une seule sorte de noyaux* provenant de l'un ou de l'autre pronucléi. *Ces thalles sont donc micto-haploïdes* dans leur ensemble, mais *leurs cellules ne le sont pas*. Elles sont haploïdes, tout comme les cellules du gamétophyte haploïde lui-même. Cependant on ne sait pas si les thalles micto-haploïdes diffèrent du point de vue de la sexualité des thalles haploïdes, car des plantes fertiles n'ont pas encore pu être obtenues abondamment en culture.

Il faut noter que les thalles micto-haploïdes peuvent naître à partir d'un thalle isolé qui produit en même temps des zygotes codioloïdes : les thalles ne correspondent donc pas à une race particulière dans la population de l'espèce, mais représentent bien une reproduction accessoire d'un gamétophyte dans un cycle digénétique et hétéromorphe. Toutefois, on remarque que les zygotes obtenus à partir de gamètes issus de plusieurs gamétocystes d'un rameau isolé sont susceptibles de donner tantôt des sporophytes codioloïdes, tantôt des thalles micto-haploïdes. Il en ressort que le comportement des gamètes est sujet à variations importantes. Actuellement on ne voit pas quel pourrait être le facteur déterminant de ces fluctuations. Mais il apparaît certain qu'il n'est pas d'origine externe, puisque les faux et les vrais zygotes coexistent dans un même lot de cultures, placé dans des conditions invariables de température, de lumière et de milieu nutritif. D'ailleurs, en variant ces facteurs externes, dans la limite compatible avec la vie de ces Algues, le phénomène reste inchangé. La défaillance caryogamique chez l'*Acrosiphonia spinescens* semble donc tenir à des facteurs internes, opérant vraisemblablement au moment de la différenciation sexuelle des gamètes.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) S. Jonsson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2145.
(2) S. Jonsson, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 25-230.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations infrastructurales sur les parois transversales des éléments de vaisseaux (métaxylème de* Cucurbita pepo) *avant leur perforation.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'évolution des parois transversales des vaisseaux avant leur effondrement comporte des modifications considérables des pellicules ectoplasmiques, traduisant un travail cytoplasmique important et le passage de substances complexes en outre de l'eau d'imbibition des couches hydrophiles.

Les cellules, disposées en files, qui se différencient en vaisseaux de type essentiellement rayé, possèdent des parois transversales (ou terminales) jusqu'à la fin de la différenciation des parois latérales. Ces membranes subissent l'accroissement de surface qui résulte de la croissance diamétrale considérable des futurs vaisseaux. Ce sont alors des membranes pecto-cellulosiques fines ([1]). Après leur croissance, elles différencient sur leur pourtour un épaississement secondaire annulaire qui délimite une sorte

Explication des Figures.

Éléments de vaisseaux de métaxylème d'entre-nœuds jeunes de *Cucurbita pepo*, en cours de différenciation. Membranes terminales séparant deux éléments successifs. Fixation : OsO_4, par injection dans la cavité médullaire; inclusion : araldite; contrastant : $KMnO_4$.

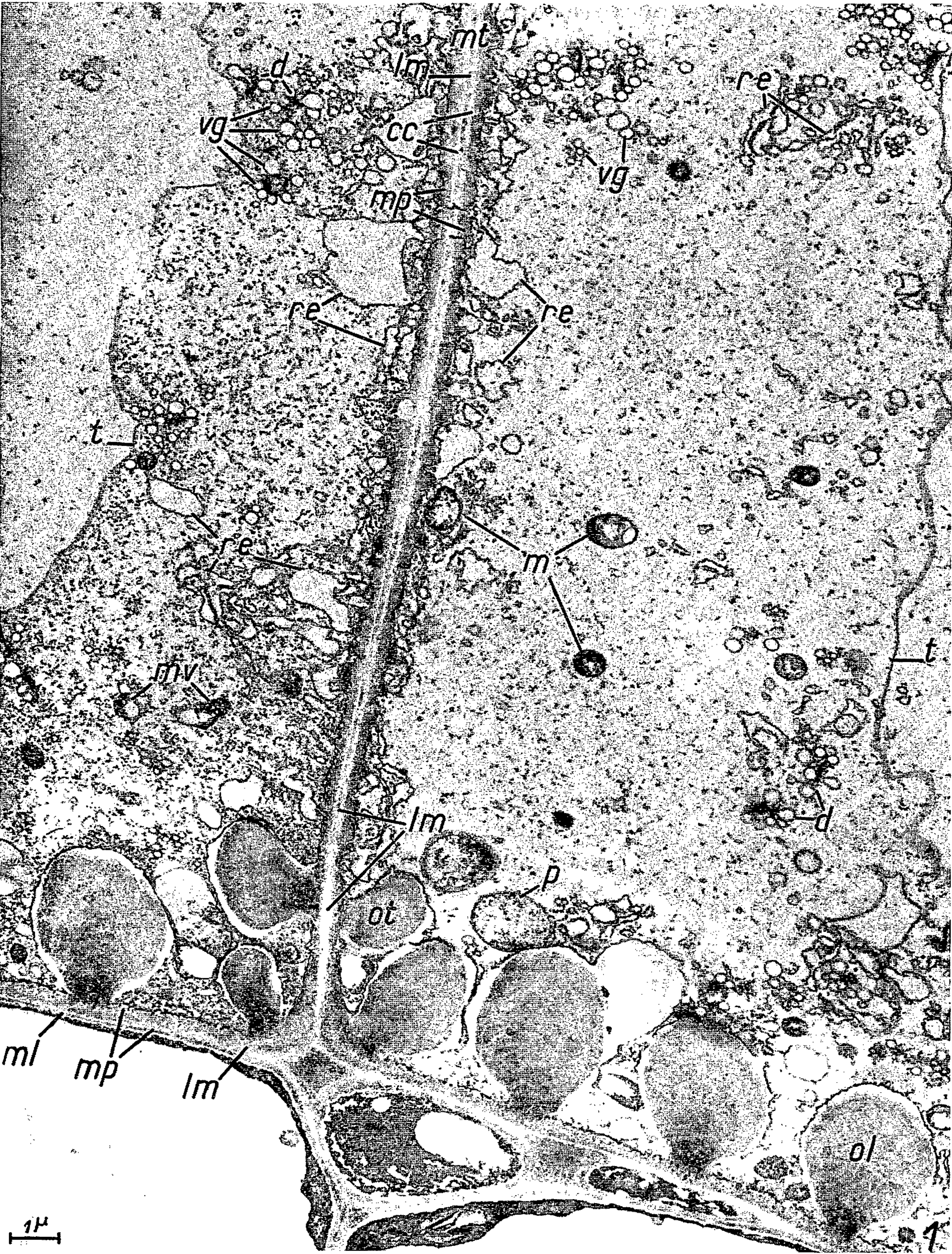
bs, boutons spongieux déformant la membrane primaire; *cc*, couche claire, vraisemblablement hydrophile, de part et d'autre de la lamelle moyenne résiduelle; *d*, dictyosomes; *lm*, restes de la lamelle moyenne; *m*, mitochondries; *ml*, paroi latérale; *mp*, couche membranaire primaire; *mt*, paroi transversale; *mv*, mitochondries vésiculisées; *ol*, ornementation secondaire latérale; *ot*, ornementation secondaire transversale; *p*, plaste; *pe*, pellicule ectoplasmique; *pl*, plasmodesmes; *rd*, réticulum endoplasmique désorganisé; *re*, réticulum endoplasmique; *se*, sphérules ectoplasmiques; *t*, tonoplaste; *v*, vacuole centrale; *vg*, vésicules golgiennes; *vi*, vésicule intramembranaire; *vm*, vésicule membranaire; *vp*, vésicule prémembranaire.

Fig. 1. — Portions voisines de deux éléments successifs montrant l'aspect particulier de la paroi transversale, dû au développement de deux couches claires submédianes *cc*, aux dépens des flancs de la lamelle moyenne, dont le reste *lm* forme une zone foncée dans cette région, alors que cette lamelle est claire à la périphérie et dans les membranes latérales. Les surfaces de la membrane transversale sont très accidentées. Remarquer les différences de dilution cytoplasmique de part et d'autre, marquant la polarité. (G × 7 800.)

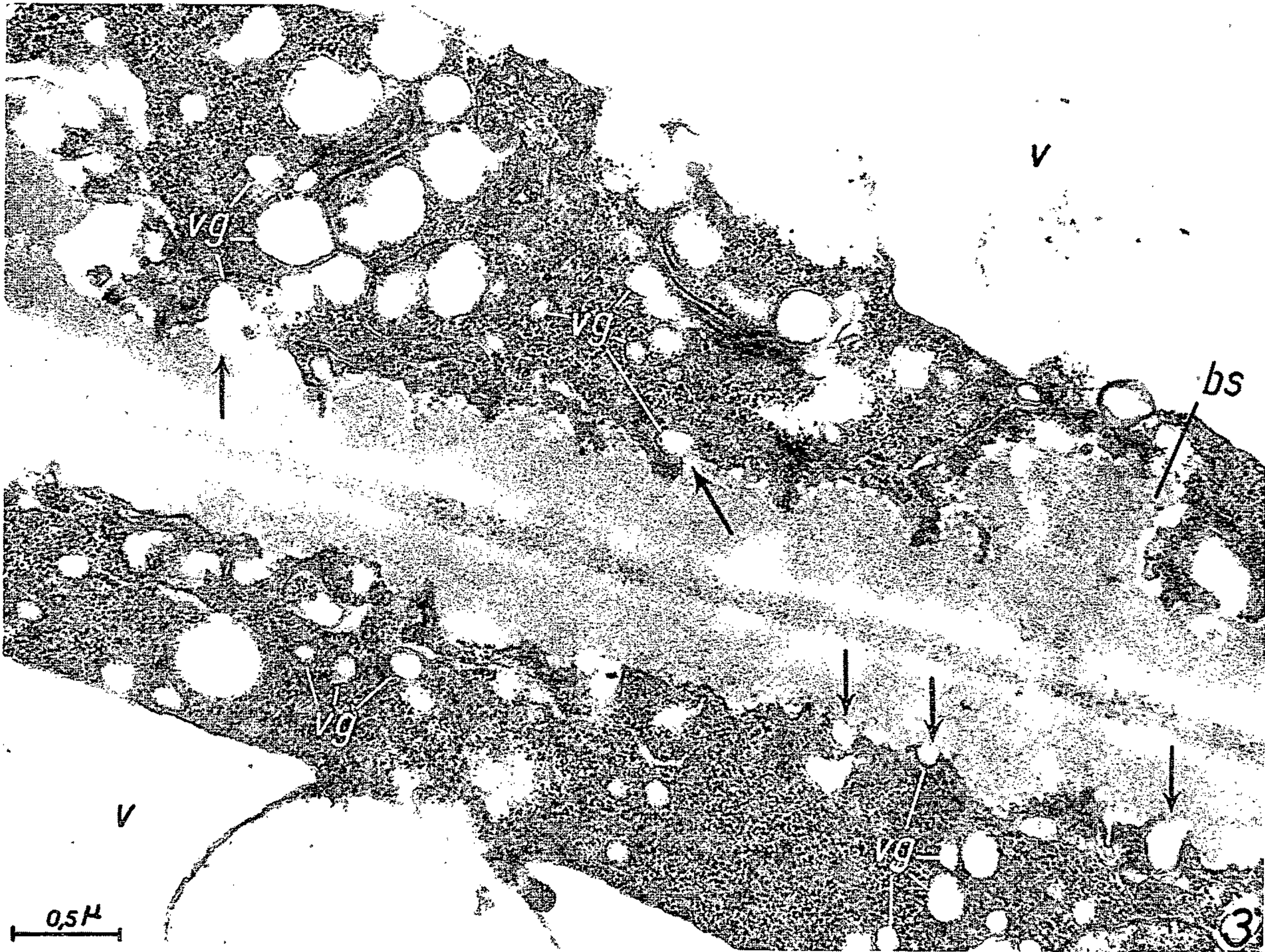
Fig. 2. — Portion plus agrandie de paroi transversale : développement des couches claires; sinuosités des profils de *p. e.*; nombreuses vésicules golgiennes dont quelques-unes semblent s'incorporer à la paroi (deux flèches supérieures). D'autres excroissances pariétales, telles que *vp* (et flèche inférieure), paraissent plutôt en rapport avec le *r. e.* dont la membrane s'estompe en ce lieu. (G × 30 000.)

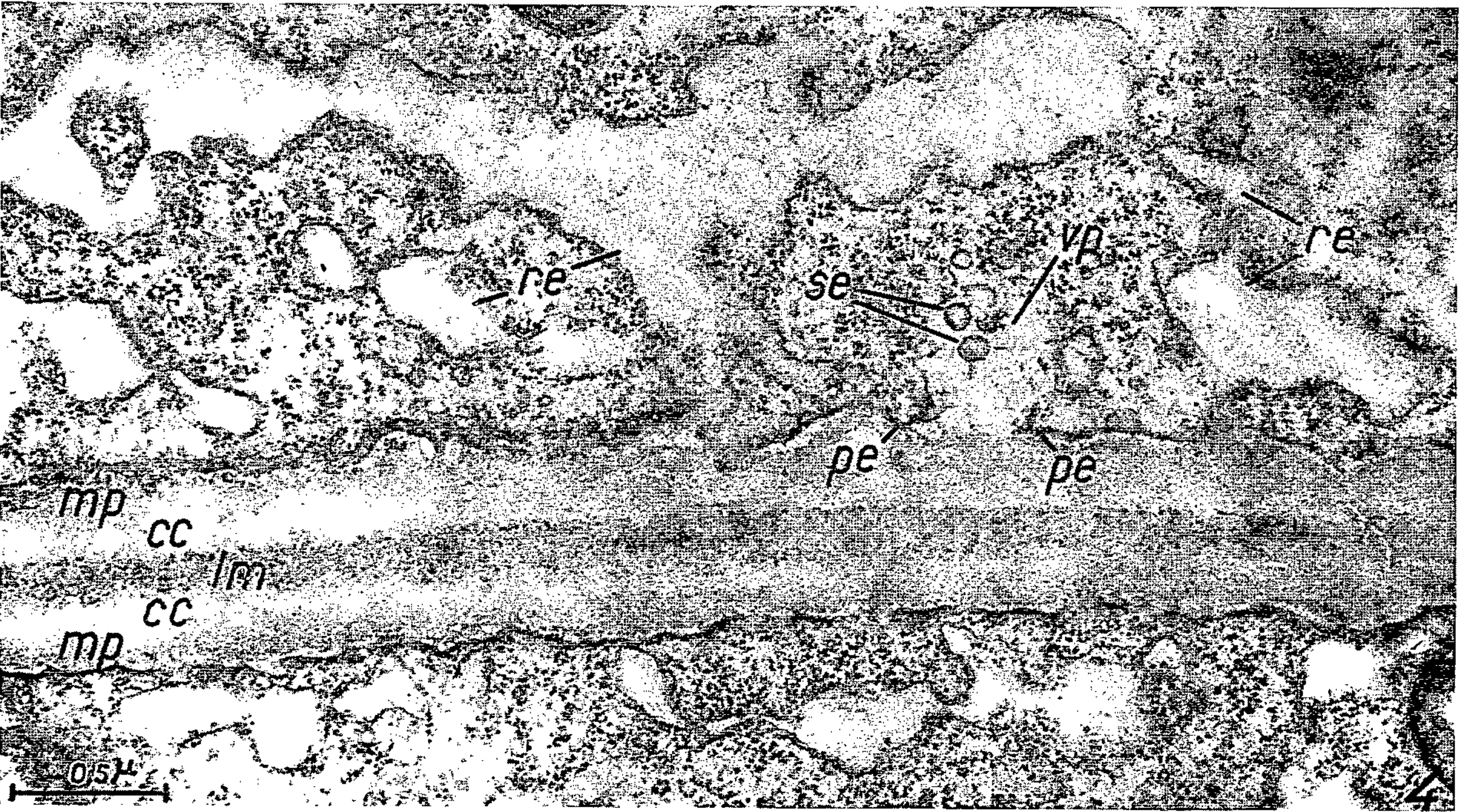
Fig. 3. — Autre profil, accidenté de sortes de boutons partiellement spongieux *bs*; nombreuses vésicules golgiennes dont certaines s'incorporent vraisemblablement à la paroi (flèches); couches claires submédianes naissantes. (G × 27 000.)

Fig. 4. — Formation d'une poche prémembranaire *vp* par rupture de la *p. e.* au contact d'une enclave du cytoplasme. Des fragments de *p. e.* se sont refermés sur eux-mêmes en sphérules ectoplasmiques *se*. (G × 33 000.)


mt
lm
d
vg
cc
mp
re
vg
re
re
t
re
m
mv
t
lm
d
p
ot
ml
mp
lm
ol
1µ
1

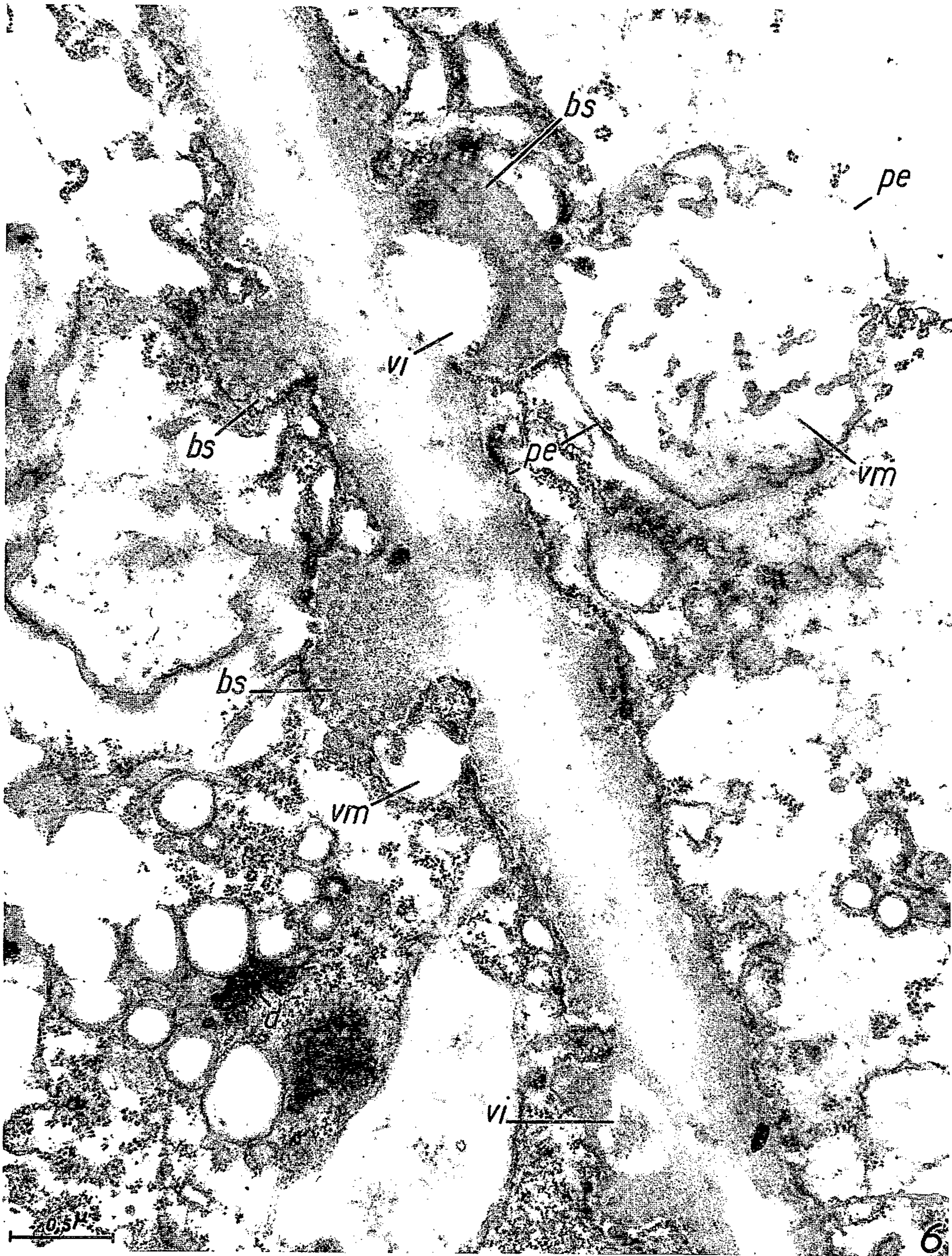

vg
vg
vg
d
vg
d
re
vg
d
re
vm
m
m
re
vp
mp
lm
cc
cc
mp
re
vm
0,5μ
2


v
vg
vg
bs
vg
v
vg
0,5 µ
3


re
se
vp
re
pe
pe
mp
cc
lm
cc
mp
0,5 µ
4

*


t
vp
V
d
bs
bs
rd
vp
d
rd
rd
pl
V
bs
rd
t
0,5µ
5


bs
pe
vi
bs
pe
vm
bs
vm
d
vi
0,5μ
6

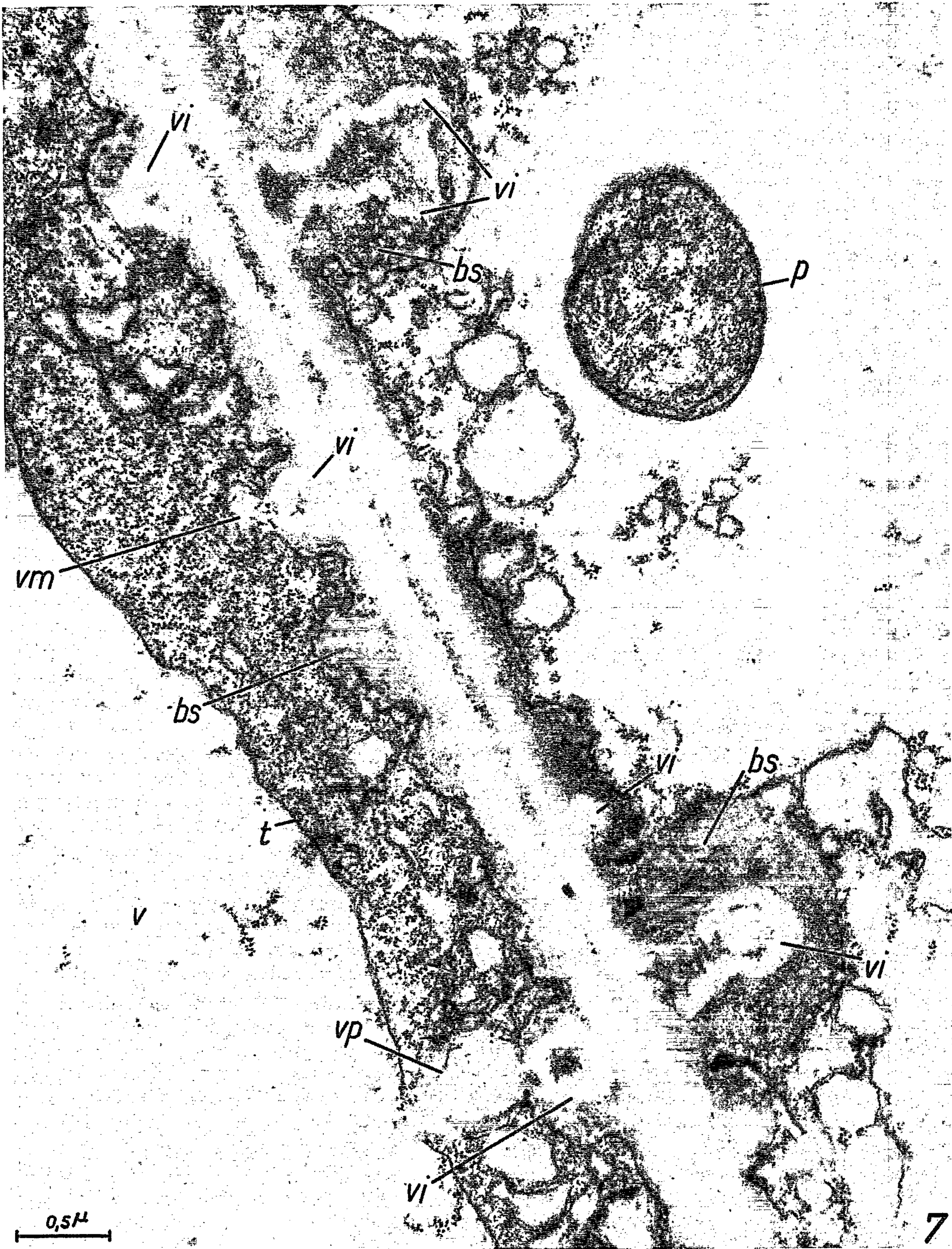

vi
vi
bs
p
vi
vm
bs
vi
bs
t
v
vi
vp
vi
0,5μ
7

Fig. 5. — Excroissances en forme de « polypes » ou boutons spongieux *bs*, formés sur la paroi transversale et entrant en contact avec des enclavesclaires du cytoplasme (*vp*) par ruptures multiples de la *p. e.* Fréquemment, ces enclaves semblent résulter de la désorganisation locale de la membrane du *r. e.* (*rd*). (G × 34 000.)

Fig. 6. — Formation de vésicules membranaires *vm* au-dessus des boutons *bs*, ou sur leur côté, par reconstitution de la *p. e.* autour des poches précédentes. Dans les boutons spongieux, une vésicule intramembranaire *vi* se décante généralement. (G × 34 000.)

Fig. 7. — Développement des vésicules intramembranaires *vi* dans les boutons spongieux, plus ou moins en relation avec les vésicules *vp* ou *vm*. Ces vésicules intramembranaires confluent finalement avec les « couches claires » submédianes. (G × 31 500.)

de vaste ponctuation centrale, de type aréolé. Le septum de cette ponctuation, c'est-à-dire l'essentiel de la surface de la paroi transversale (*fig.* 1), s'effondrera, tardivement dans le cas de ces vaisseaux, ce qui réalisera une perforation circulaire unique entre les cellules successives [1].

Avant son effondrement, cette paroi évolue de manière particulière en relation avec les cytoplasmes des cellules qu'elle sépare. Dans ces derniers, on retrouve la profusion de vésicules golgiennes déjà décrite [2], ainsi que les dilatations exceptionnelles du réticulum endoplasmique (ou *R. E.*) [3] (*fig.* 1 et 2). De plus, les pellicules ectoplasmiques des deux cellules sont excessivement accidentées. Elles forment d'innombrables poches qui évoquent soit des processus de pinocytose très active, soit le passage inverse d'enclaves liquides du cytoplasme dans l'espace intercellulaire (*fig.* 2).

Avant d'étudier de plus près ces sinuosités, il est nécessaire de remarquer que la paroi en question diffère précocement des parois primaires latérales et même de la partie périphérique annulaire de la paroi transversale, par la réalisation, apparemment aux dépens des flancs de la lamelle moyenne, d'une couche claire (*fig.* 1 et 2, *cc*), dont l'épaisseur croît de la périphérie vers le centre, de part et d'autre de la couche médiane résiduelle *lm*. Ces deux zones claires se forment et s'élargissent peu à peu; elles ne se trouvent pas dans les parois latérales, mais sont recouvertes par une couche de membrane primaire *mp*, d'aspect fibrillaire, plus ou moins fine, en continuité avec les couches primaires des parois latérales (*fig.* 1). Ces structures suggèrent que la paroi qui s'effondrera élabore deux couches sub-médianes *cc*, particulièrement hydrophiles (*fig.* 1 et 2), qui semblent bien représenter la substance pectique isotrope décrite par Esau et Hewitt [1].

Lors de la différenciation, la couche fibrillaire s'épaissit notablement, ce qui suppose un accroissement de substances membranaires. Les vésicules golgiennes, de dimensions diverses, qui se montrent nombreuses au contact de la pellicule ectoplasmique et semblent être ensuite incorporées à l'espace intercellulaire (*fig.* 2 et 3, *vg* et flèches) participent vraisemblablement à cet accroissement. Toutefois, le mode de passage, au travers de la pellicule ectoplasmique, n'a pas été saisi. Nous avons montré précédemment [3] que les dépressions du plasmalemme ont une structure

tripartite différente de celle des vésicules golgiennes, ce qui exclut que le passage en question résulte d'une simple anastomose entre les deux membranes plasmiques.

Des volumes de liquides beaucoup plus importants sont probablement apportés à la paroi transversale par le *R. E.* et peut-être même par le hyaloplasme. Leur passage donne lieu à de curieuses figures qui, par le comportement de la pellicule ectoplasmique, rappellent celles que nous avons décrites sur les parois latérales ([3]). En divers points, notamment en face de dilatations du *R. E.*, la pellicule ectoplasmique se rompt (*fig.* 4, *pe*). Souvent, des portions séparées se reforment en sphérules analogues aux vésicules golgiennes, mais à membrane tripartite identique à celle du plasmalemme (*fig.* 4, *se*). Au-dessus de ces points de rupture, le cytoplasme se montre dilué, ou forme une poche claire qui n'est d'abord limitée par aucune membrane continue (*fig.* 2, 4 et 7, *vp*). Il est fréquent de voir, au voisinage de ces enclaves, des profils de réticulum (*fig.* 2) et, à leur contact immédiat, des linéaments qui résultent peut-être de la désorganisation de portions de ce réticulum (*fig.* 5, *rd*).

D'autres figures montrent que ces poches s'entourent ensuite d'une pellicule continue, plus ou moins accidentée, qui se raccorde aux lèvres de la pellicule ectoplasmique précédemment rompue (*fig.* 6, *pe*), et emprisonne fréquemment des vestiges de substances cytoplasmiques.

Les poches liquides (*fig.* 2, 6 et 7, *vm*) ainsi mises en continuité avec la couche membranaire primaire paraissent la désorganiser en formant des sortes de boutons et en lui conférant un aspect spongieux (*fig.* 3, 5 et 6, *bs*). Dans ces renflements, enfin, une poche liquide intramembranaire se fraie une voie jusqu'à entrer en communication avec la couche « hydrophile » sous-jacente (*fig.* 6 et 7, *vi*).

La complexité des modifications des systèmes de membranes plasmiques qui contribuent à l'évolution des parois vasculaires transversales montre que cette évolution n'est pas une simple imbibition de polysaccharides hydrophiles, mais suppose le passage de substances chimiquement actives dont le fonctionnement est contrôlé par le cytoplasme. Souhaitons que des recherches biochimiques et enzymologiques permettent de préciser la signification de ces figures, qui représentent des processus mécaniques généraux présidant aux échanges entre les cellules et les espaces inter-cellulaires.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) K. Esau et W. B. Hewitt, *Hilgardia*, 13, 1940, p. 229.

([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5243.

([3]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5511.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les glandes pétiolaires de certaines Euphorbiacées dérivent de méristèmes identiques à ceux des lobes foliaires.* Note (*) de Mlle **France Bernhard**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude ontogénique et anatomique des glandes pétiolaires de certaines Euphorbiacées (*Sapium sebiferum, Ricinus* sp., *Aleurites moluccana*) montre qu'elles proviennent de la glandularisation de méristèmes issus de la fragmentation du primordium foliaire, et de nature identique à ceux qui donneront le limbe foliaire ou ses lobes.

La structure des glandes pétiolaires a été décrite par de nombreux auteurs [Delpino (1), Reinke (2), Bonnier (3), et plus récemment J. G. Zimmermann (4), Frey-Wyssling (5), etc.]. Cependant, il ne semble pas que leur ontogénie ait jusqu'à présent été étudiée de façon précise. Les recherches que nous poursuivons sur les glandes des feuilles d'Euphorbiacées nous ont donné l'occasion d'en examiner, chez quelques espèces, des stades jeunes.

Les jeunes feuilles ont été extraites du bourgeon végétatif encore fermé; elles ont été fixées au sublimé nitrique, coupées, après inclusion à la paraffine, au microtome (à 6 μ). Les coupes ont été colorées, d'une part à la safranine et au vert lumière (Land) (6), d'autre part suivant la méthode de Sharman (7). Pour les stades les plus jeunes, les coupes ont été pratiquées dans le bourgeon entier.

Une coupe transversale dans le sommet du pétiole très jeune (chez la feuille de 4 mm environ) de *Sapium sebiferum* Roxb. révèle, sur la face supérieure, deux proéminences constituées de cellules petites, sans méats, plus ou moins isodiamétriques, à contenu cellulaire dense, à très gros noyau, à grand nucléole et à vacuoles très petites. Ces cellules ont tous les caractères de cellules méristématiques. Notons de plus que ces proéminences, ébauches de glandes, sont disposées sur le pétiole de la même manière que les ébauches du limbe (*fig.*).

Nous avons essayé de suivre, depuis la formation de l'ébauche foliaire, l'évolution du territoire qui correspond aux glandes pétiolaires de la feuille adulte. Comme il est normal dans un premier stade, la feuille est d'abord entièrement méristématique. Ensuite un procambium se forme dans la région médiane, entre deux zones marginales restées méristématiques. A ce stade, les futures glandes ne se distinguent pas encore du reste de la marge du limbe. Au stade suivant, la portion supérieure du méristème marginal donne, en se développant latéralement, le limbe. La partie basale de ce même méristème marginal s'accroît ensuite un peu et s'individualise en deux petites ébauches, d'abord identiques à celles

du limbe, mais qui cessent rapidement toute activité et vont se glandulariser.

La glandularisation commence par une élongation, perpendiculaire à la surface, des cellules épidermiques et sous-épidermiques. Par la suite, seules les cellules épidermiques continueront de s'allonger, alors que les

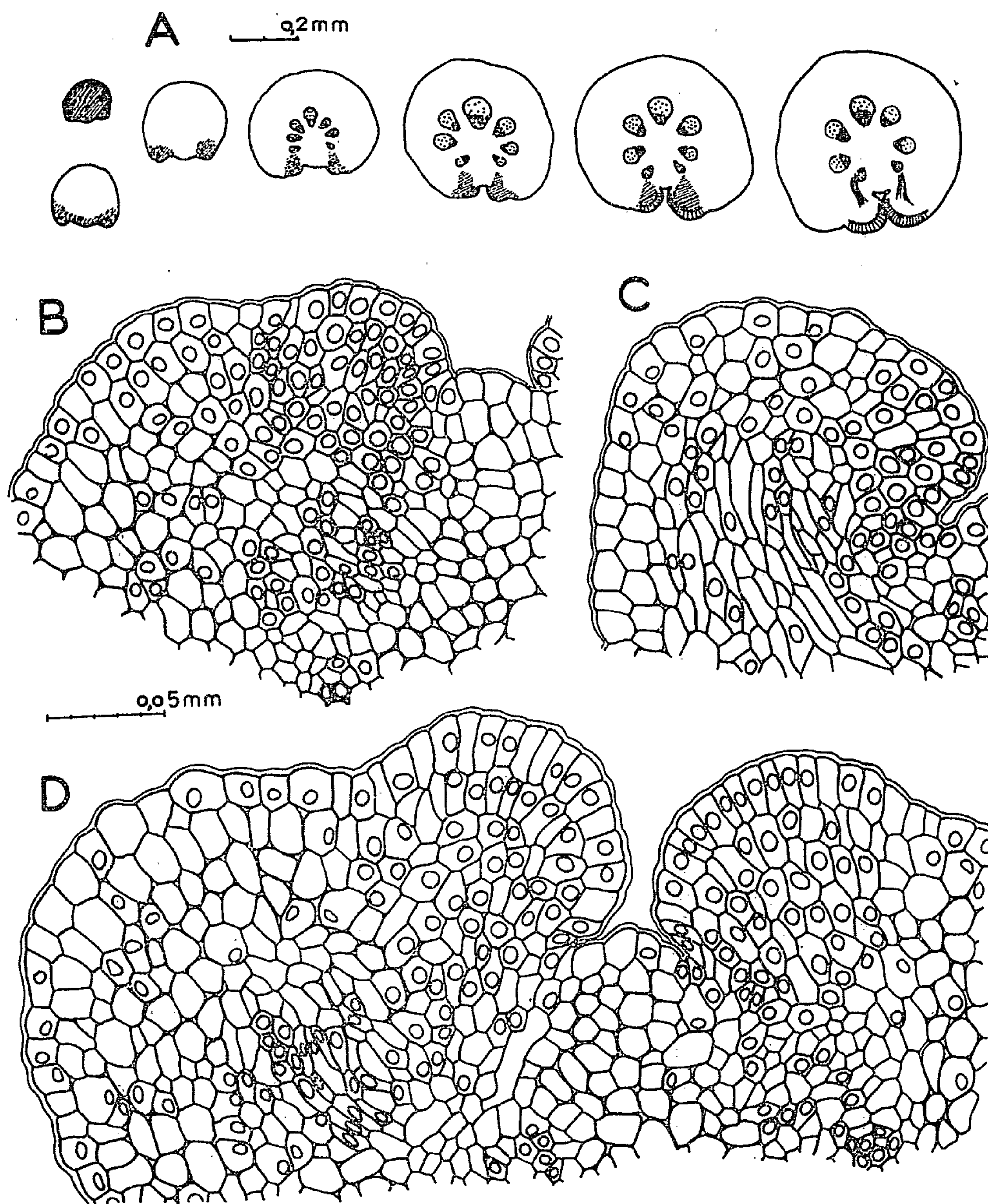


Fig. A à D-

Sapium sebiferum Roxb. — A : coupes transversales faites dans la partie basale d'ébauches foliaires de plus en plus âgées, et montrant la formation des méristèmes qui évolueront ultérieurement en glandes (en grisé : régions méristématiques). — B : détail du cinquième stade représenté en A. — C : coupe dans la même ébauche qu'en B, à un niveau plus distal montrant la base du limbe. — D : détail du sixième stade représenté en A; on remarque l'élongation des cellules au niveau des ébauches des deux glandes.

cellules sous-épidermiques cesseront de le faire, se recloisonneront et perdront leurs caractères juvéniles.

Ainsi le mode de développement des glandes pétiolaires permet de les considérer comme des portions du limbe, puisqu'elles se forment à partir de la fragmentation d'un méristème marginal commun et n'apparaissent donc pas *de novo*.

De façon comparable, des coupes dans des feuilles jeunes ou dans des bourgeons végétatifs d'autres Euphorbiacées (*Ricinus* sp., *Aleurites moluccana* Willd., etc.), qui possèdent des feuilles lobées, montrent une identité d'origine entre les lobes foliaires et les glandes pétiolaires, les uns comme les autres étant issus d'ébauches méristématiques latérales homologues, individualisées à partir du même méristème marginal.

L'ontogenèse de ces glandes pétiolaires, que nous nous proposons de préciser dans la suite de nos recherches, paraît donc bien indiquer que celles-ci se développent, au début, comme des éléments (ou des lobes) du limbe. Elles ne subissent toutefois pas la croissance en surface qui affecte ceux-ci. On peut donc les considérer comme des éléments du limbe dont l'évolution dans le sens laminaire s'est trouvée arrêtée à un stade jeune, et remplacée par une différenciation en organes glandulaires. Cette interprétation est en accord avec les hypothèses classiques qui considèrent les nectaires comme des organes à développement précocement interrompu.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) DELPINO, *Mem. R. Acad. Ist. Bologna*, série IV, 7, 1886, p. 215-323.
(2) J. REINKE, *Pringsheims Jahrb. wiss. Botanik*, 10, 1875, p. 119.
(3) G. BONNIER, *Thèse*, Paris, 1879.
(4) J. G. ZIMMERMAN, *Beih. bot. Centralbl.*, 49, 1932, p. 99-196.
(5) A. FREY-WYSSLING, *Act. bot. neerl.*, 4, 1955, p. 358-369.
(6) LAND, *Bot. Gaz.*, 59, 1915, p. 397-401.
(7) B. C. SHARMAN, *Stain Techn.*, 18, 1943, p. 105-111.
(8) R. SCHNELL, G. CUSSET et M. QUENUM, *Rev. gén. Bot.* (Paris), 70, 1963, p. 269-342.

(*Laboratoire de Botanique tropicale de la Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *A propos des relations cytogénétiques entre quelques taxa du groupe du* Campanula rotundifolia *L. sens. latis.* Note (*) de M. **Marcel Guinochet**, présentée par M. Roger Heim.

Des essais de croisements entre quelques taxa du groupe du *Campanula rotundifolia* L. *sens. latis.* suggèrent l'existence d'un isolement sexuel assez prononcé entre ceux-ci. En outre, l'étude des méioses des deux seuls produits F_1 obtenus a procuré des résultats de nature à confirmer l'hypothèse de T. W. Böcher sur l'évolution des nombres chromosomiques dans le genre *Campanula* L.

En rédigeant un article sur les espèces françaises du genre *Campanula* L. j'ai été conduit à confronter, avec les résultats et conclusions de deux articles récents [1], des notes de laboratoire se rapportant à des expériences que j'avais entreprises il y a déjà assez longtemps et que des circonstances diverses ne m'avaient pas permis de poursuivre. Ces observations, toutes fragmentaires qu'elles soient, étant de nature à contribuer à la confirmation des idées exprimées dans les deux Mémoires précités, tout particulièrement celles de T. W. Böcher sur l'évolution des nombres chromosomiques dans le genre *Campanula* L., il m'a paru intéressant de ne pas les laisser inédites plus longtemps.

Du programme de croisements que je m'étais tracé, seuls les suivants avaient alors pu être tentés :

A. *C. rotundifolia* L. ssp. *rotundifolia* Witasek tétraploïde ($2n = 4x = 68$) × *C. stenocodon* Boiss. et Reut. tétraploïde ($2n = 4x = 68$) [2].

B. *C. rotundifolia* L. ssp. *rotundifolia* Witasek tétraploïde ($2n = 4x = 68$) × *C. cochleariifolia* Lamk. diploïde ($2n = 2x = 34$).

C. *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *eu-Litardierei* Guinochet tétraploïde ($2n = 4x = 68$) [3] × *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *Ludoviciana* Guinochet diploïde ($2n = 2x = 34$) [3].

D. *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *eu-Litardierei* Guinochet tétraploïde ($2n = 4x = 68$) × *C. macrorhiza* J. Gay var. *eu-macrorhiza* Guinochet diploïde ($2n = 2x = 34$).

E. *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *Ludoviciana* Guinochet diploïde ($2n = 2x = 34$) × *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *eu-Litardierei* Guinochet tétraploïde ($2n = 4x = 68$).

F. *C. stenocodon* Boiss. et Reut. tétraploïde ($2n = 4x = 68$) × *C. cochleariifolia* Lamk. diploïde ($2n = 2x = 34$).

Les souches de *Campanula rotundifolia* L. ssp. *rotundifolia* Witasek et de *C. cochleariifolia* Lamk. utilisées provenaient des collections du Jardin botanique de Montpellier où elles étaient malheureusement cultivées

sans indication d'origine. Le *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *eu-Litardierei* Guinochet avait été rapporté de Thorenc (Alpes-Maritimes), la var. *Ludoviciana* Guinochet de Roubion (Alpes-Maritimes), le *C. macrorhiza* J. Gay var. *eu-macrorhiza* Guinochet de Monaco (Alpes-Maritimes) et le *C. stenocodon* Boiss. et Reut. d'Auron (Alpes-Maritimes).

Tous ces essais de croisement avaient été suivis de la production de graines, mais celles de B, C, E et F n'avaient pas germé; pour les deux autres, les pourcentages de germinations étaient apparus assez faibles, mais une plantule dans le cas de D et quelques-unes pour A ont cependant été à l'origine d'individus florifères, ce qui a permis l'étude des méioses.

Bien qu'il soit, dans ce domaine, toujours dangereux d'appuyer une affirmation sur des résultats négatifs, un échec ne prouvant pas que le croisement tenté ne réussirait pas en prenant d'autres souches des mêmes unités systématiques, surtout dans le cas de ces *Campanula* allogames dont tous les individus sont, en principe, distincts génotypiquement, les résultats consignés ci-dessus suggèrent cependant que ces divers taxa du groupe du *C. rotundifolia* L. *sens lat.* doivent être assez isolés sexuellement les uns des autres. Cette constatation est en accord avec celle de H. Bielawska (*loc. cit.*) qui a noté que les possibilités d'hybridation entre les *C. rotundifolia* L. tétraploïde et *C. cochleariifolia* Lamk. diploïde de Pologne sont très limitées et n'ont, d'ailleurs, au cours de ses expériences, réussi que dans le sens $4x$ ♀ $\times 2x$ ♂ ce qui est, d'ailleurs, conforme à une règle assez générale.

Lors de mes essais, le croisement *C. rotundifolia* L. ssp. *rotundifolia* Witasek à $2n = 4x = 68 \times$ *C. stenocodon* Boiss. et Reut. à $2n = 4x = 68$ s'est révélé le plus aisé, ce qui donne à penser que l'isolement serait moins prononcé entre tétraploïdes qu'entre ceux-ci et les diploïdes : cela suggère une situation comparable à celle qui a été mise en évidence dans d'autres groupes, comme les *Achillea* (¹) pour ne citer qu'un exemple, où l'évolution s'est faite, à partir de types diploïdes très isolés sexuellement les uns des autres, par polyploïdie puis hybridation au niveau polyploïde. C'est dans cet esprit qu'il semble urgent d'orienter les efforts pour élucider la phylogénie, et par conséquent la taxonomie de ce groupe de Campanules, taxonomie très difficile, ce que la fréquence de l'hétérozygotie structurale mise en évidence par T. W. Böcher (*loc. cit.*) et l'extraordinaire plasticité phénotypique des génotypes expliquent d'ailleurs en partie.

En ce qui concerne le comportement méiotique des chromosomes, le croisement *Campanula rotundifolia* L. ssp. *rotundifolia* Witasek à $2n = 4x = 68 \times$ *C. stenocodon* Boiss. et Reut. à $2n = 4x = 68$ a assez régulièrement montré, en M_I, 18_{II} et 32_I et celui de *C. rotundifolia* L. ssp. *Litardierei* Guinochet var. *eu-Litardierei* Guinochet à $2n=4x=68 \times$ *C. macrorhiza* J. Gay var. *eu-macrorhiza* Guinochet à $2n = 2x = 34$, 9_{II} et 33_I. Il est manifeste que ces résultats, qui mettent en évidence des nombres de bivalents et de monovalents respectivement multiples de 9, soit $8 + 1$,

et de 8 (8×4 et $8 \times 4 + 1$), constituent un début de preuve expérimentale à l'appui de l'hypothèse de T. W. Böcher (*loc. cit.*, p. 39-40) : en effet, en se fondant simplement sur les nombres chromosomiques de base connus dans le genre *Campanula* et sur l'étude de la méiose de diverses souches sauvages, cet auteur admet que le nombre de base primitif des *Campanula* actuellement à $x = 17$ a dû être $x = 8$ et que le passage de celui-ci à celui-là aurait pu se faire par l'intermédiaire d'un trisomique suivant le schéma

$$2n = 16\,(8 + 8) \rightarrow 2n = 17\,(8 + 8 + 1) \rightarrow 2n = 34\,(16 + 16 + 2) \rightarrow 2n = 68\,(32 + 32 + 4).$$

Cette évolution doit cependant être très ancienne si l'on tient compte du fait que le nombre de base secondaire $x = 17$ est très répandu dans le genre *Campanula* et distribué entre des espèces taxonomiquement fort éloignées, dont certaines sont, au demeurant, manifestement des reliques tertiaires comme le *C. petræa* ([5]). Cela expliquerait, en partie, l'isolement sexuel assez prononcé des taxa du groupe du *C. rotundifolia* L. *sens. lat.*

(*) Séance du 8 juin 1963.

([1]) T. W. Böcher, *Biol. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, 11, n° 4, 1960, p. 1-69; H. Bielawska, *Act. Bot. Poloniæ*, 33, n° 1, 1964, p. 15-44.

([2]) Le nombre chromosomique indiqué ici pour ce taxon est d'ailleurs inédit. Toutes les numérations effectuées sur un certain nombre de populations des Alpes-Maritimes de cette espèce ont donné le même résultat.

([3]) M. Guinochet, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 89, 1942, p. 70-75 et 153-155.

([4]) F. Ehrendorfer, *Les mécanismes cytogénétiques de micro-évolution chez les Angiospermes*, in *Colloque sur la Caryosystématique et la Taxonomie expérimentale* organisé au nom de la Société botanique de France par le Professeur M. Guinochet (*Rev. Cyt.* et *Biol. vég.*, 25, fasc. 3-4, 1962, p. 267-275).

([5]) M. Guinochet et A. Logeois, *Premières prospections caryologiques dans la Flore des Alpes-Maritimes. Colloque sur la Caryosystématique et la Taxonomie expérimentale* organisé au nom de la Société botanique de France par le Professeur M. Guinochet (*Rev. Cyt.* et *Biol. vég.*, 25, fasc. 3-4, 1962, p. 465-479).

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ZOOLOGIE. — *Particularités biologiques d'un Microlépidoptère* Tineoidea *mineur des feuilles de Platane :* Lithocolletis platani *Stgr.* Note (*) de M. **Jean Pagès** et Mlle **Josseline Almanzor**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi la multitude d'Insectes se nourrissant aux dépens du Règne végétal on a qualifié de *mineurs* ceux qui passent tout ou partie de leur vie dans une cavité, creusée dans le parenchyme cortical des divers organes des plantes qu'ils attaquent, sous l'épiderme dont l'assise la plus externe reste intacte.

Ce mode de vie si particulier permet de constater chez les espèces qui le mènent un certain nombre de caractéristiques morphologiques et biologiques remarquables comme par exemple l'aplatissement du corps, la régression plus ou moins grande des appendices et l'existence fréquente d'hypermétamorphoses.

Lithocolletis platani présente toutes ces particularités au cours de sa vie larvaire. Il mine les feuilles des Platanes de France ainsi que ceux d'une grande partie de l'Europe et de l'Asie Mineure. Il a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux dont le plus complet et le plus récent est celui de Principi ([1]) en 1953. Cet auteur reconnaît que, dans la région de Bologne, quatre générations annuelles se succèdent. Chacune compte six stades larvaires : quatre du type I, aplatis dorso-ventralement, sans appendices locomoteurs, creusant uniquement dans le parenchyme lacunaire, et deux du type II, de section arrondie, pourvus des appendices locomoteurs d'une chenille typique et dévorant tous les tissus situés entre les deux épidermes foliaires.

Nous avons pu étudier en 1962 et 1963 cette espèce en Côte-d'Or où elle est assez commune sur les Platanes de nos régions qui appartiennent à l'espèce *Platanus acerifolia* Willd, produit de l'hybridation entre *P. orientalis* L. et *P. occidentalis* L. [Pagès et Almanzor ([2])]; nos observations concordent avec celles de Principi sauf sur quelques points que nous croyons intéressant d'exposer ici.

Le nombre de générations est de quatre en Côte-d'Or comme en Italie, mais nos élevages et le décompte des capsules céphaliques rencontrées dans les mines nous ont montré que, si le nombre de stades larvaires est constamment de deux au type II, au type I il y a trois stades à la première génération, quatre à la seconde et cinq aux troisième et quatrième; la chenille mue donc de quatre à six fois avant de se transformer en chrysalide. Il existe, corrélativement, une augmentation de la durée de la vie prénymphale; nous avons observé pour les quatre générations successives les durées suivantes en jours : 18-22, 23-26, 31-37 et 35-42. L'explication de cet accroissement du nombre des stades larvaires

au cours des générations successives ne nous paraît résider uniquement ni dans l'influence des conditions atmosphériques (température, éclairement, précipitations, etc.) ni dans la qualité de la nourriture; ce dernier facteur semble cependant prépondérant. Titschack ([3]) a démontré pour *Tineola bisellliella* Hum. que l'insuffisance de la nourriture ou sa qualité inférieure augmente considérablement le nombre de mues larvaires.

Pour *L. platani*, la première génération se nourrit de tissus encore peu lignifiés, dont le contenu cellulaire est riche en protéines; de plus, les feuilles n'étant pas encore complètement développées renferment des substances de croissance qui ont peut-être une influence sur le développement de la larve.

A l'époque de la deuxième génération, tout au moins à son début, la feuille ayant atteint sa taille définitive est chargée au maximum de matériaux nutritifs qui peuvent être pratiquement tous disponibles puisque la feuille n'a plus à s'accroître. Par la suite les tissus sont de plus en plus lignifiés et la valeur nutritive des feuilles est très fortement diminuée; il s'ensuit que la larve doit ingérer une plus grande quantité de nourriture pour parfaire son développement, on constate effectivement que les mines des deux dernières générations sont plus étendues que celles des précédentes et qu'elles renferment davantage d'éléments non digérés dans les déjections.

On doit tenir compte aussi du fait que les larves de la dernière génération donnent des chrysalides, morphologiquement identiques à celles des générations précédentes, mais physiologiquement bien distinctes puisqu'elles subiront une longue diapause hivernale; il est plausible d'admettre que plus les hivers sont longs et rigoureux, plus la formation de cette chrysalide hivernante est longue; *L. platani* pourrait donc renfermer des races biologiques distinctes, mais les observations de Principi et les nôtres sont encore insuffisantes pour permettre de résoudre cette question.

Outre la diversité du nombre des larves du type I, nous avons constaté des différences dans le mode d'excavation de la mine par ces mêmes larves selon les générations.

A la première, le stade 1 creuse une galerie dans l'épiderme, puis dans le tissu lacunaire, toujours droit devant elle; elle revient ensuite en arrière et élargit cette première galerie; le stade 2 augmente la surface de la petite mine en plaque qui se trouve fréquemment à l'extrémité de la galerie initiale; le stade 3 porte à sa taille maximale le territoire miné qui a finalement un contour ovalaire dont le plus grand diamètre est de 25 à 30 mm.

Le stade 1 de la seconde génération forme immédiatement une mine en plaque de 1 à 2 mm de diamètre; les stades suivants élargissent l'aire minée et l'on obtient finalement au stade 4, un « stigmatonome » vrai de 25 à 30 mm de diamètre.

Si la mine débute à la troisième génération par une petite plaque comme précédemment, la chenille du stade 2 n'en poursuit pas l'élargissement mais creuse une galerie rectiligne jusqu'à ce qu'elle rencontre une nervure importante; elle établit alors le long de cette dernière une galerie, que nous qualifierons de principale, formant avec la galerie initiale une figure en T; au stade 3, la galerie principale est allongée et de place en place, perpendiculairement à cette dernière, de petites galeries secondaires sont formées; au stade 4 la larve poursuit ce travail, parcourant plusieurs fois la galerie principale, sans se nourrir, pour continuer à creuser les galeries secondaires; la mine se trouve finalement constituée d'une série de galeries en cul-de-sac communiquant entre elles; au stade 5 la mine prend sa forme définitive, subtriangulaire ou quadrangulaire et dont la plus grande dimension varie de 30 à 50 mm.

A la quatrième génération, l'activité du stade 1 est identique à celle de la génération précédente; les stades 2 à 5 forment, soit une mine en plaque agrandie progressivement, comme pour la première génération, soit une galerie ramifiée comme à la troisième génération; la plus grande dimension de la mine définitive est de 40 à 50 mm.

Nos observations et celles de Principi montrent que la biologie d'une espèce morphologiquement stable, à vaste répartition géographique, à mode de vie aussi spécialisé que celui de *Lithocolletis platani* peut cependant présenter des particularités locales importantes qu'il n'est pas encore possible d'expliquer avec certitude faute de documents suffisants.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. PRINCIPI, *Boll. Istit. Ent. Bologna*, 19, 1953, p. 171-249.
(2) J. PAGÈS et J. ALMANZOR, *Bull. Sc. Bourgogne*, 22, 1964, 30 pages (sous presse).
(3) E. TITSCHACK, *Z. wissen. Zool. Leipzig*, 128, 1926, p. 509-569.

(*Laboratoire de Biologie animale et générale de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

CYTOLOGIE. — *Particularités morphologiques de la région synaptique des cellules sensorielles des neuromastes du Goujon,* Gobio fluviatilis *(Cuv. Val.).* Note (*) de Mme **Bernadette Pomès-Delaveuve**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chaque neuromaste de la ligne latérale reçoit une branche du nerf latéral qui se ramifie et pénètre en plusieurs points de l'épiderme sensoriel. Les fibres, après avoir percé la membrane basale, conservent leur myéline sur environ le tiers de leur parcours et la perdent peu de temps avant d'atteindre la base des cellules sensorielles (*fig.* 1 et 2). Elles s'arborisent alors et chaque branche terminale vient innerver les cellules après une course plus ou moins longue parallèlement à la base de l'épiderme.

Chaque cellule reçoit dans sa région basale plusieurs terminaisons nerveuses, de forme arrondie qui dépriment sa surface (*fig.* 5), ce sont des boutons terminaux; nous avons aussi observé des terminaisons allongées se logeant dans une profonde invagination latérale de la cellule et d'un aspect comparable à celle observée par Trujillo-Ceñoz [1] chez *Cnesterodon*. Leur neuroplasme est clair, il contient de nombreuses mitochondries, à crêtes parallèles entre elles, et quelques vésicules dispersées.

Dans cette région la cellule sensorielle a un cytoplasme très riche en vésicules de toutes tailles et parfois en grosses mitochondries; elle est séparée de la terminaison nerveuse par un espace synaptique de 180 Å environ qui paraît finement strié. Les vésicules s'accumulent plus fortement en certains points de la zone de contact. A ce niveau, les membranes plasmiques deviennent plus denses ainsi que le cytoplasme sous-jacent de la terminaison, ceci est bien visible sur des coupes colorées à l'acide phosphotungstique. Mais, de plus, le cytoplasme sensoriel présente très souvent une différenciation particulière : elle consiste en une petite sphérule très dense aux électrons, de 3 350 Å de diamètre moyen, entourée de façon extrêmement régulière d'une ou plusieurs couches concentriques

Explication des Planches.

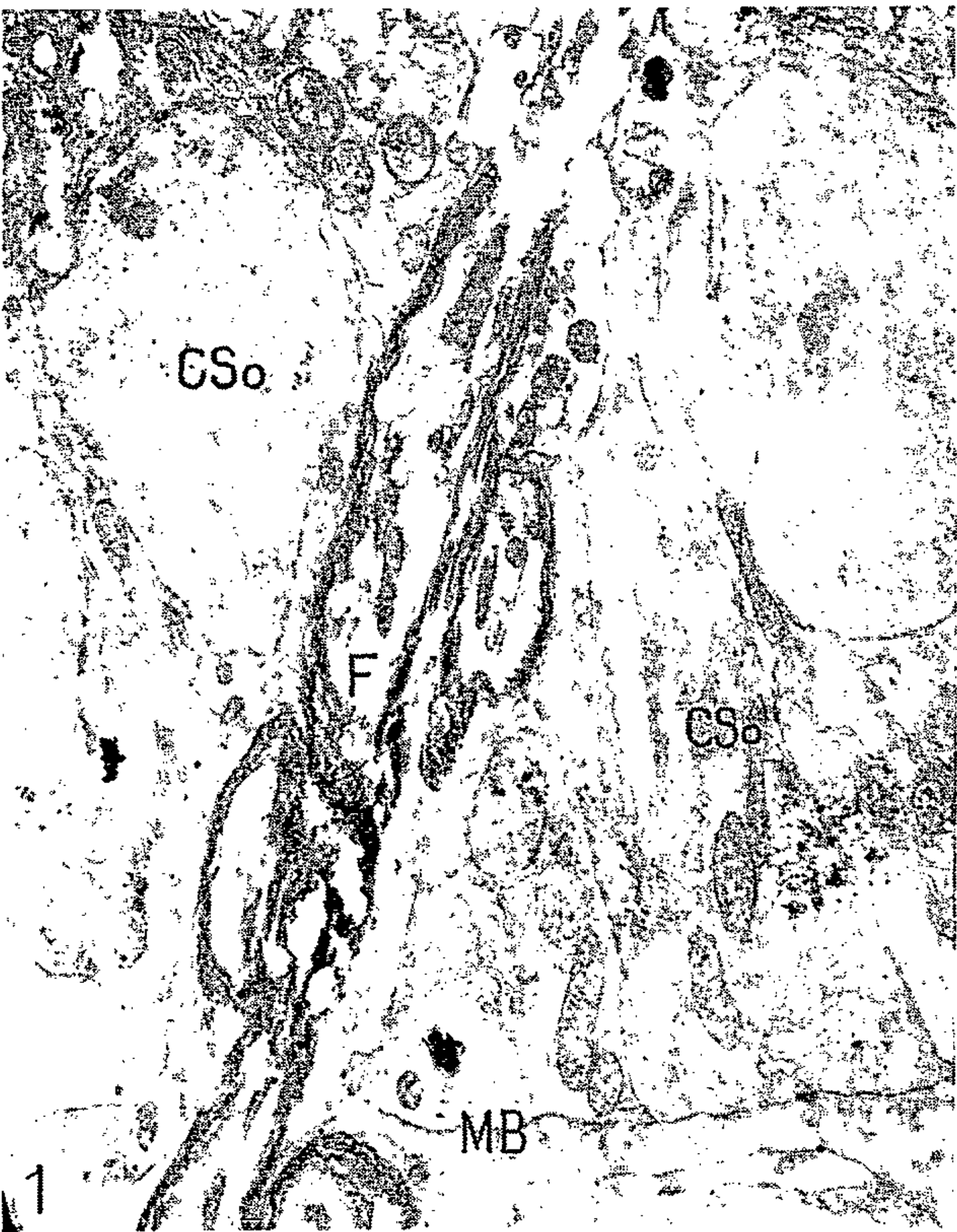
Planche I.

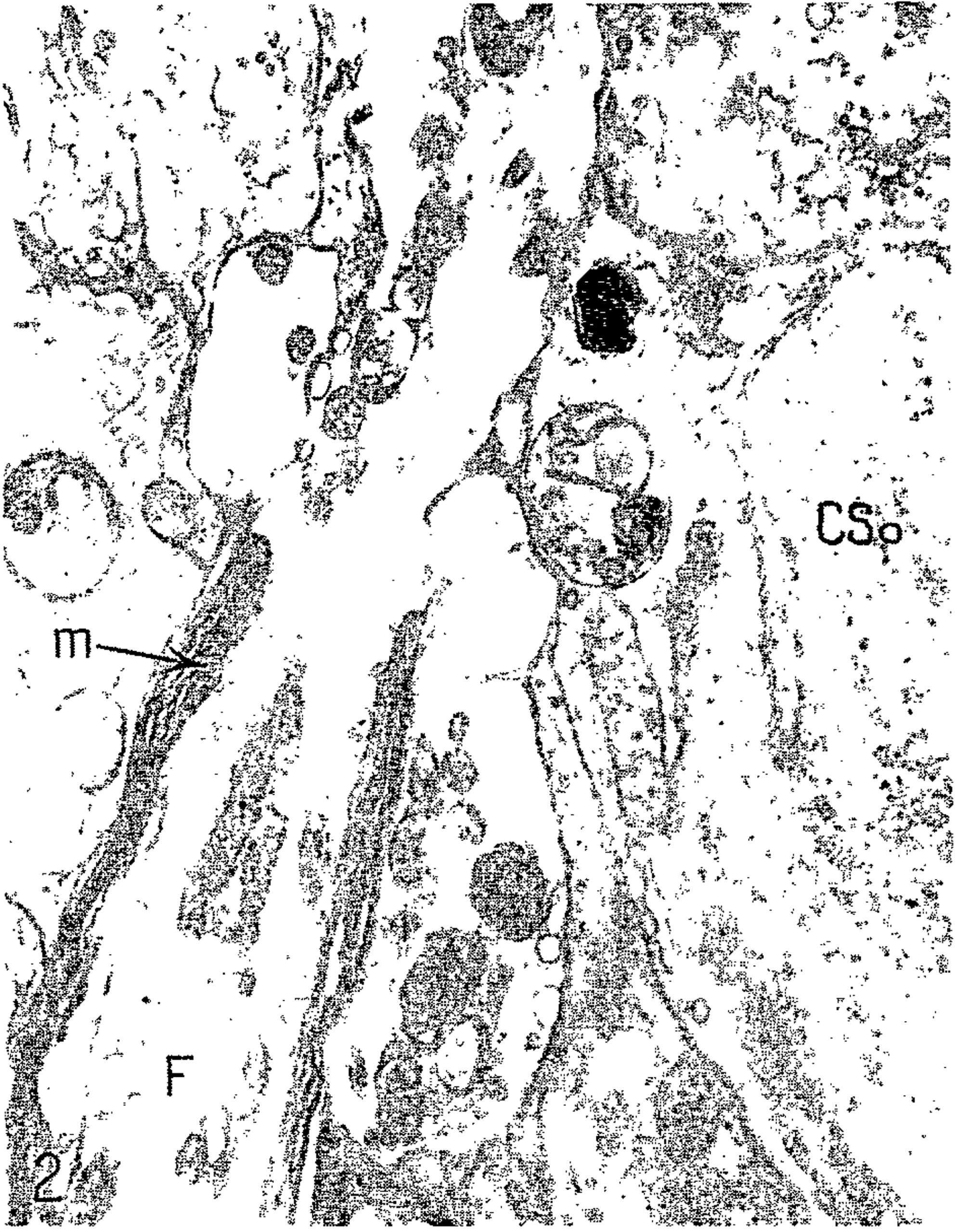
Fig. 1. — Pénétration de fibres nerveuses myélinisées dans l'épiderme sensoriel. *MB*, membrane basale; *CSo*, cellule de soutien; *F*, fibre nerveuse. (G × 5100).

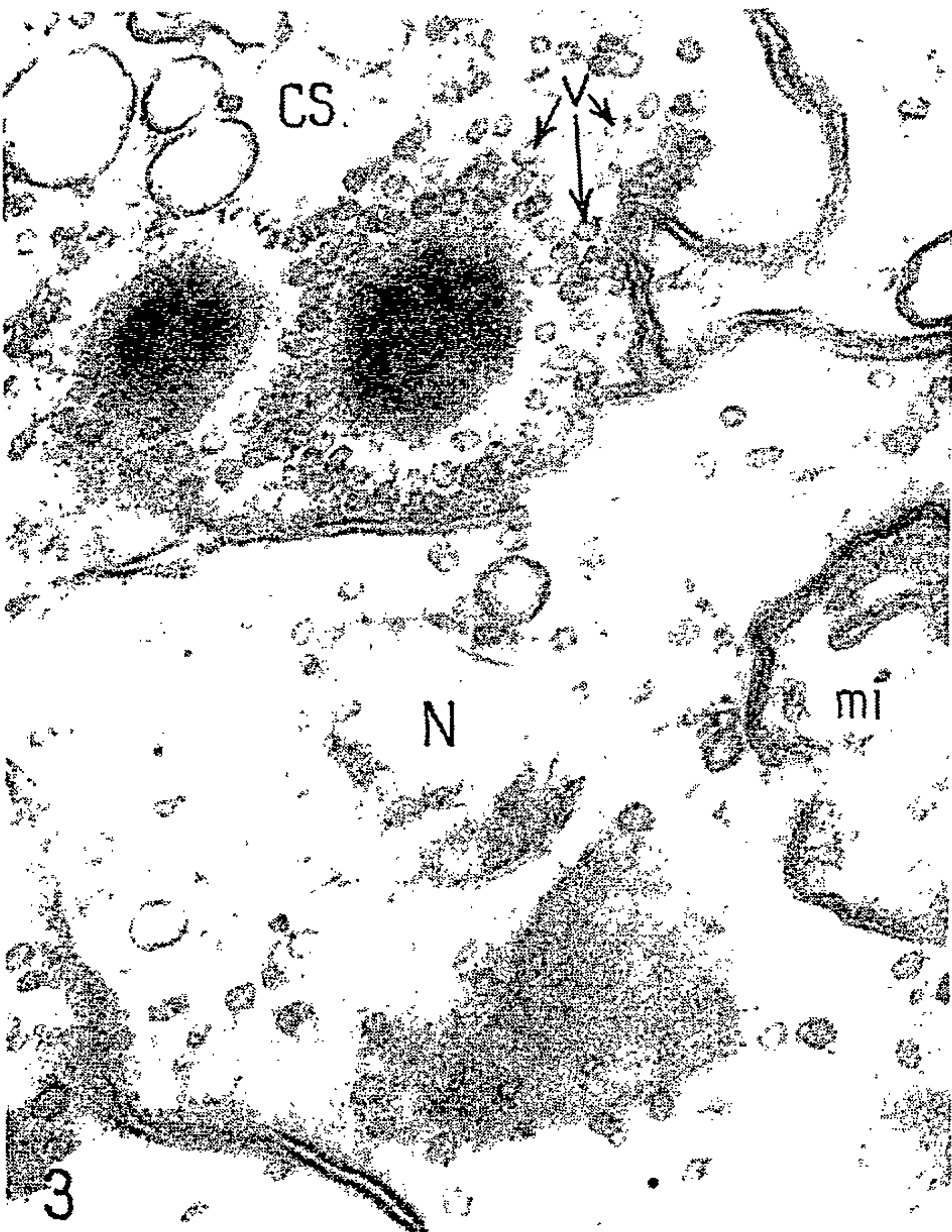
Fig. 2. — Détail de la figure précédente. Remarquer la fibre nerveuse *F*, qui perd sa myéline, *m*. *CSo*, cellule de soutien. (G × 14 425).

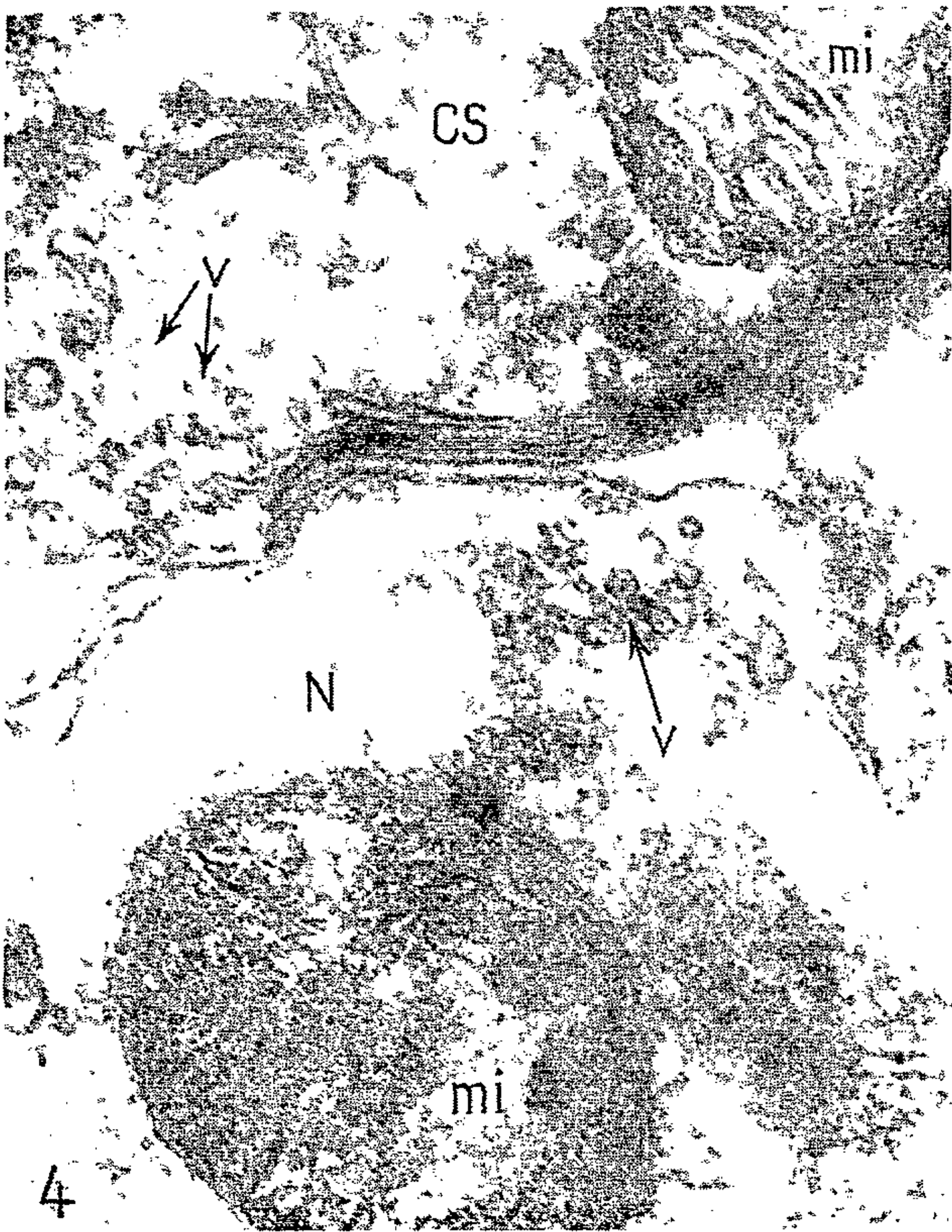
Fig. 3. — Détail d'une zone synaptique montrant deux sphérules. *N*, terminaison nerveuse; *CS*, cellule sensorielle; *mi*, mitochondries; *v*, vésicules. (G × 58 750).

Fig. 4. — Détail d'une zone synaptique montrant les « membranes accessoires ». *CS*, cellule sensorielle; *N*, terminaison nerveuse; *mi*, mitochondries; *v*, vésicules. Coloration à l'acide phospho-tungstique. (G × 73 750).


CSo
F
CSo
MB
1


m
CSo
F
2


CS
V
N
mi
3


mi
CS
V
N
V
mi
4


CS
CS
CS
n
n
N
N
5


CS
ml
v
N
6


g
N
M
v
CS
N
mb
v
7

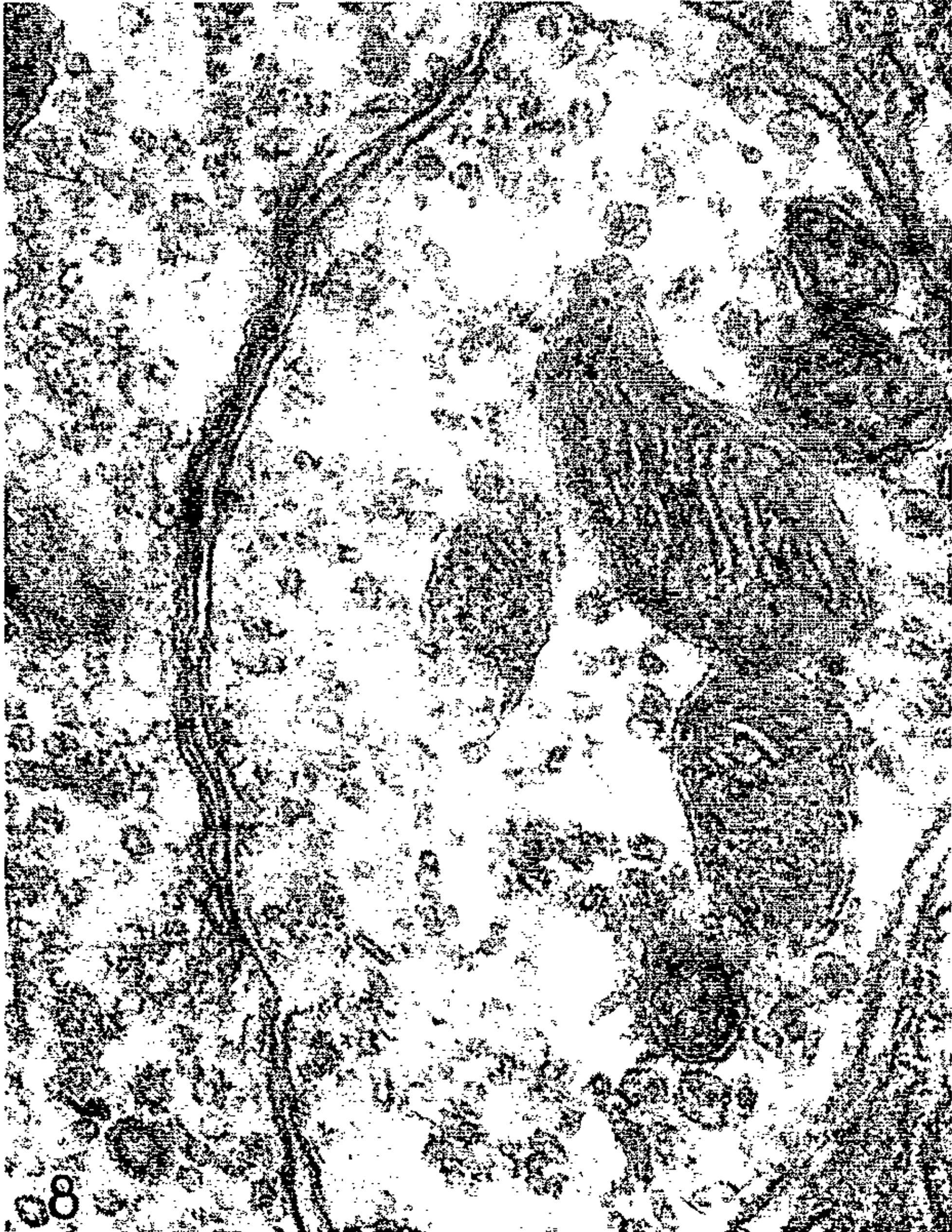

8

Planche II.

Fig. 5. — Vue d'ensemble de l'épiderme sensoriel. *CS*, cellule sensorielle; *n*, noyau de la cellule sensorielle; *CSo*, cellule de soutien; *s*, stéréocil; *N*, terminaison nerveuse. Coloration à l'acétate d'uranyle. (G × 7 090).

Fig. 6. — Détail d'une terminaison nerveuse et de la zone synaptique correspondante. *CS*, cellule sensorielle; *N*, terminaison nerveuse; *v*, vésicules; *mi*, mitochondries. Coloration à l'acide phosphotungstique. (G × 73 750).

Fig. 7. — Détail de la base d'une cellule sensorielle montrant les deux sortes de terminaisons. *CS*, cellule sensorielle; *N*, terminaisons nerveuses; *mb*, membranes accessoires; *g*, granule sphérique; *v*, vésicules. Remarquer la situation des vésicules en (↗↗). Coloration au permanganate de potassium. (G × 60 000).

Fig. 8. — Détail d'une terminaison nerveuse et d'une zone synaptique à « membranes accessoires ». Remarquer les nombreuses vésicules dans la terminaison. Coloration à l'acide phosphotungstique. (G × 48 375).

de petites vésicules d'un diamètre sensiblement égal de 270 Å et distantes d'environ 600 Å de la sphère. La sphérule n'a pas une limite homogène, mais on observe sur tout son pourtour une série de fibrilles radiaires, ténues qui sont en contact avec les vésicules. Une couche de vésicules sépare toujours le granule sphérique des membranes synaptiques (*fig.* 6). En regard de cette formation, les membranes plasmiques présentent une plus forte densité aux électrons et en particulier, nous avons pu observer des vésicules venir à leur contact (dans la zone du grain ou dans une région voisine). Nous avons retrouvé des figures semblables (*voir* flèches, *fig.* 6) dans le neuroplasme et même des figures où l'on semble voir des vésicules dans l'espace synaptique élargi (*fig.* 7). Ces figures indiquent-elles un passage des vésicules ou tout au moins de leur contenu à travers l'espace synaptique, visualisant ainsi les phénomènes physicochimiques s'effectuant à ce niveau ? Nous ne pouvons nous prononcer. On observe parfois deux sphérules côte à côte d'un diamètre légèrement inférieur, séparées par une rangée de vésicules (*fig.* 3).

D'autre part, au contact de terminaisons plus larges, nous avons aussi observé dans la cellule sensorielle l'existence de « membranes accessoires » analogues à celles décrites par Smith et Sjöstrand [2] dans les cellules ciliées externes de l'organe de Corti et par Hama [3] dans l'organe latéral de l'anguille (*fig.* 4, 7 et 8). Ce sont des membranes paires séparées par un espace d'environ 108 Å, et entourées de vésicules. Elles s'étendent sur une surface relativement grande et sont fermées à leurs extrémités, elles font de ce fait plutôt penser à des tubules. Elles surmontent un espace synaptique parfois plus large : 240 Å environ (*fig.* 4). Du côté nerveux, on observe une accumulation de vésicules leur faisant face ainsi que quelques grosses mitochondries moins nombreuses que dans le premier cas. Cette terminaison a été trouvée moins fréquemment que la précédente, mais dans les cas observés, nous avons toujours noté sa présence simultanée avec celle des boutons terminaux à sphérules : deux boutons encadrant le plus souvent cette terminaison à « membranes » (*fig.* 7).

Nous n'avons pas observé jusqu'à maintenant d'invaginations de la membrane plasmique sensorielle analogue à celle décrite par Flock et Wersäll ([4]) chez la Lote.

Pour conclure cette étude, nous pouvons remarquer la faible surface occupée par la sphérule par rapport à la surface totale de la zone de contact. Ce granule sphérique pose certains problèmes : notamment celui de son origine et de sa constitution chimique; celui aussi de l'origine des vésicules : dérivent-elles du granule, ou au contraire provenant d'une autre région du cytoplasme, viennent-elles se mettre en rapport avec lui ? Par sa constitution, cette formation a une grande analogie avec les structures présynaptiques des cellules ciliées de l'organe de Corti [Smith et Sjöstrand ([2]), Wersäll et coll. ([5])], des cellules sensorielles de l'ampoule de Lorenzini de la Torpille [Barets et Szabo ([6])], et même avec celles des cellules rétiniennes [Sjöstrand ([7]), Carasso ([8])]. Nous serions donc en présence ici des terminaisons afférentes normales de la cellule sensorielle, la localisation de vésicules caractéristiques des zones présynaptiques confirmant cette interprétation.

Les « membranes accessoires » observées par Smith et Sjöstrand ([2]) dans les cellules externes de l'organe de Corti sont en rapport avec des terminaisons nerveuses *efférentes* ainsi que l'ont établi des expériences ultérieures de dégénérescence nerveuse [Wersäll et Kimura ([9]), Iurato ([10])]. Hama ([3]) qui les a retrouvées dans la ligne latérale de l'anguille postule la présence de deux terminaisons différentes : l'une afférente, l'autre efférente. Dans le cas présent, l'existence de deux sortes de structures bien différentes dans la cellule sensorielle, ainsi que de différences marquées dans les terminaisons elles-mêmes, nous laissent à penser qu'il pourrait s'agir également dans le deuxième cas d'une terminaison efférente, nous aurions donc affaire à deux sortes de terminaisons. Mais nous suggérons ceci à titre d'hypothèse, car à notre connaissance, aucune terminaison efférente n'a été mise en évidence jusqu'à maintenant, ni aucune fonction, dans les neuromastes de la ligne latérale.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) O. Trujillo-Ceñoz, *An. Fac. Med. Montevideo*, 44, 1959, p. 469.
([2]) C. A. Smith et F. S. Sjöstrand, *J. Ultrast. Research*, 5, 1961, p. 523.
([3]) K. Hama, in *Vth Int. Congr. for Elect. Microscopy*, Philadelphie, 2, 1962, p. N-4.
([4]) A. Flock et J. Wersäll, *J. Cell. Biol.*, 13, 1962, p. 337.
([5]) J. Wersäll, D. Hilding et P. G. Lundquist, *Arch. Ohr. Nas. Kehlkopfheilk*, 178, 1961, p. 106.
([6]) A. Barets et T. Szabo, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 47.
([7]) F. S. Sjöstrand, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 1422.
([8]) N. Carasso, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 216.
([9]) R. Kimura et J. Wersäll, *Acta-Oto-Laryngol.*, 55, 1962, p. 10.
([10]) S. Iurato, *Exp. Cell. Research*, 27, 1962, p. 162.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.*, 105, *boulevard Raspail*, Paris, 6e
et *Laboratoire de Biologie animale V, P. C. B.*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CYTOLOGIE. — *Procédés de décalcification adaptés à la conservation du chondriome.* Note (*) de MM. **Léon-Georges Chevance** et **Dragoslav Mitrović**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Depuis sa mise en évidence dans le dernier quart du XIXe siècle, le chondriome a suscité un nombre considérable de travaux, or, l'analyse bibliographique de ces publications depuis un demi-siècle révèle que le problème de la mise en évidence du chondriome au niveau des corps cellulaires inclus dans l'os (ou plus généralement au sein des tissus calcifiés) est loin d'être complètement résolu.

En 1961, l'un de nous a proposé une méthode basée sur la décalcification par l'acide éthylène-diamine-tétracétique ou complexon III, tamponné à pH 7,4 (ou d'ailleurs à tout autre pH nécessaire) et a montré qu'elle pouvait s'appliquer à l'étude du chondriome sur coupes minces après inclusion à la paraffine.

La poursuite de cette étude nous a prouvé qu'il était possible d'utiliser différentes techniques de décalcification. Elle a fait appel comme matériel histologique à des fragments d'os longs de rats âgés de 15 jours à deux mois.

Première méthode. — 1° Fixer et décalcifier, *en un temps*, dans la solution suivante :

Formol à 20 %
Solution aqueuse saturée de complexon III } $\overline{aa}$

la solution avant emploi est amenée au pH-mètre à pH 7,4 par une solution de lessive de soude.

Cette « fixation-décalcification » peut être prolongée aussi longtemps que nécessaire. En fait, compte tenu (1) de la masse du prélèvement qui doit être réduite et (2) du fait que la solution précédente assure la chélation de 20 à 25 mmg de calcium par 24 h, la durée de cette fixation-décalcification ne saurait dépasser 3 à 4 jours.

2° Sans laver, transporter les pièces dans une solution aqueuse de bichromate de potasse à 3 % maintenue à 37°. Cette chromisation nécessite un laps de temps variable suivant le matériel et la masse du prélèvement; elle peut durer de 5 à 12 jours et nécessite évidemment des prises d'essai pour tout nouveau matériel.

3° Laver à l'eau courante de 12 à 24 h.

4° Déshydrater, éclaircir au toluène ou mieux à l'essence de cèdre blanche, inclure à la paraffine.

Deuxième méthode. — Fixer durant 24 h des pièces de faible masse dans le liquide de Regaud :

Solution aqueuse de bichromate de potasse à 3 % :	4 vol
Formol neutre 10 %	1 vol

Dès lors, deux variantes sont possibles :

a. Décalcifier d'emblée dans la solution de formol-complexon indiquée dans la technique n° 1 puis ensuite postchromer la pièce,

ou, dans une deuxième variante,

b. Postchromer durant un laps de temps variable suivant le matériel. Laver à l'eau courante durant 12 à 24 h, puis après cette postchromisation décalcifier la pièce comme précédemment par la formol-complexon.

Déshydrater, éclaircir et inclure comme dans la première méthode.

Valeur de ces deux méthodes. — Dans le détail chacune d'elles appelle les commentaires suivants :

1° La première permet une « fixation-décalcification » en un temps. Ce qui présente l'avantage de raccourcir sensiblement la durée globale de la technique et aussi de faciliter la pénétration du fixateur et donc l'insolubilisation des phospholipides du chondriome. En conséquence, on peut la considérer comme la méthode de choix lorsqu'on utilise des prélèvements relativement volumineux ou encore très calcifiés.

2° La deuxième méthode convient mieux aux pièces de faible volume en raison de la pénétration assez limitée du liquide de Regaud. En outre, la variante qui consiste à effectuer la postchromisation sur pièce préalablement décalcifiée fournit d'excellents résultats, car la pénétration du bichromate de potasse est plus aisée et s'effectue de façon plus uniforme au sein de la pièce.

Conclusion. — Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de ces deux méthodes sont en fait très comparables. La conservation des structures cytologiques est excellente et les images du chondriome des cellules osseuses obtenues après utilisation des colorations classiques de ces organites

EXPLICATION DES FIGURES.

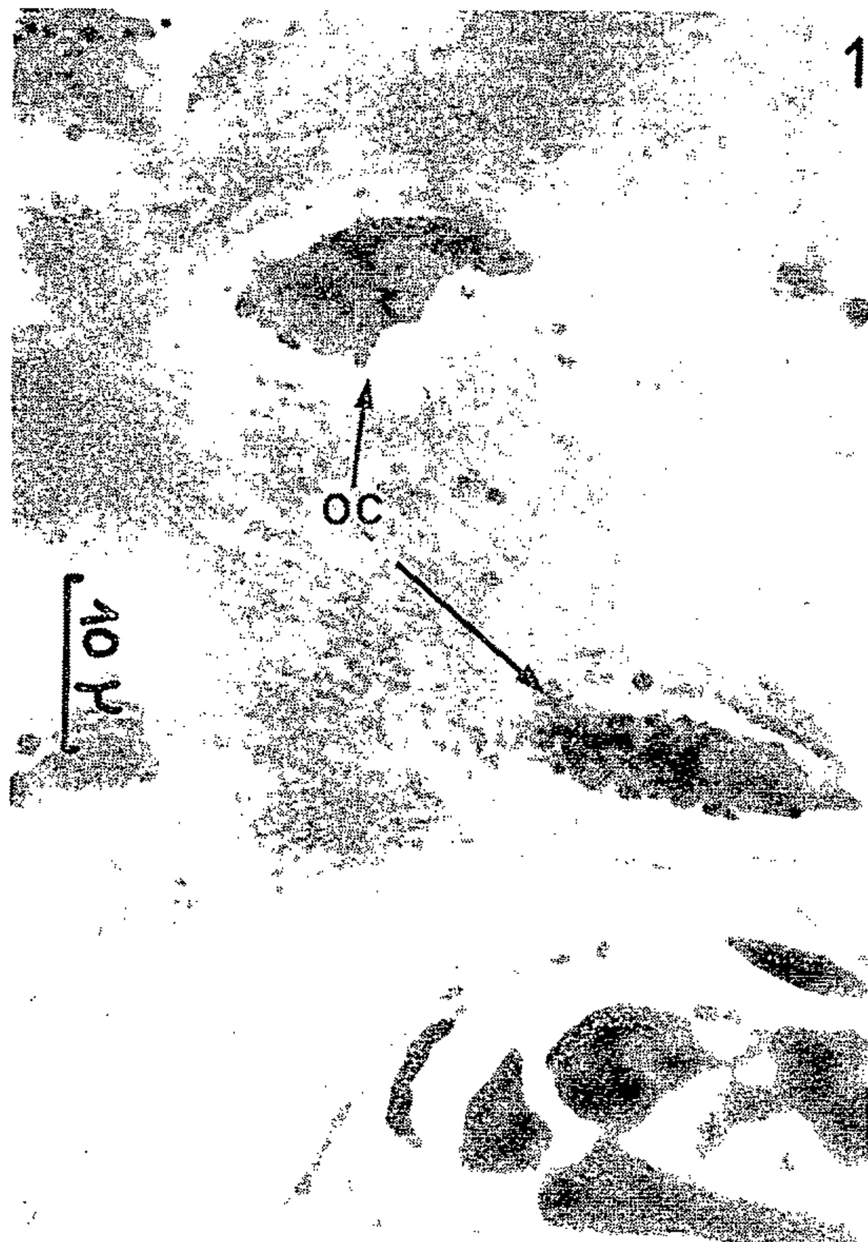
Fig. 1. — Fémur de rat âgé de trois semaines. « Fixation-Décalcification » par Formol-complexon III (OC, ostéocytes).

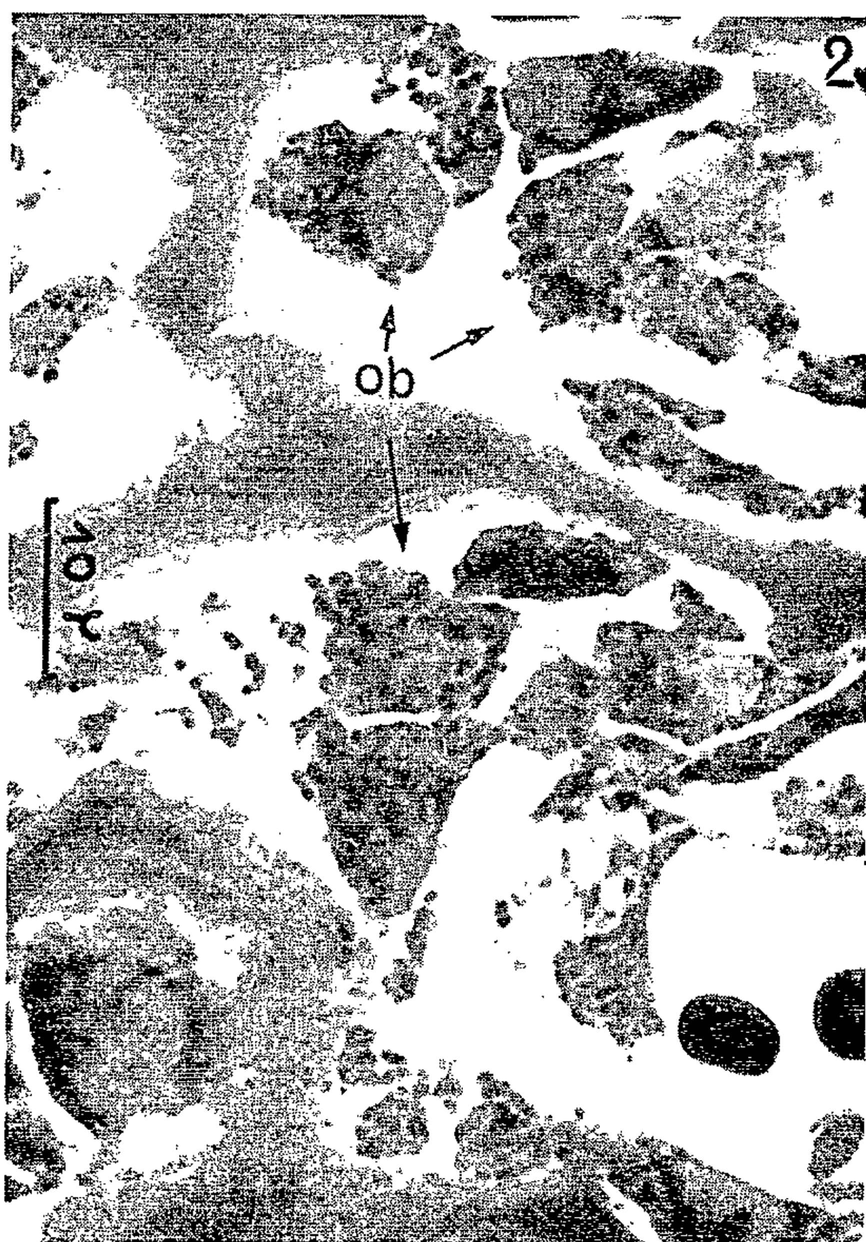
Fig. 2. — Tibia de rat âgé de 10 jours. Fixation au Regaud. Décalcification par Formol-complexon III (Ob, ostéoblastes).

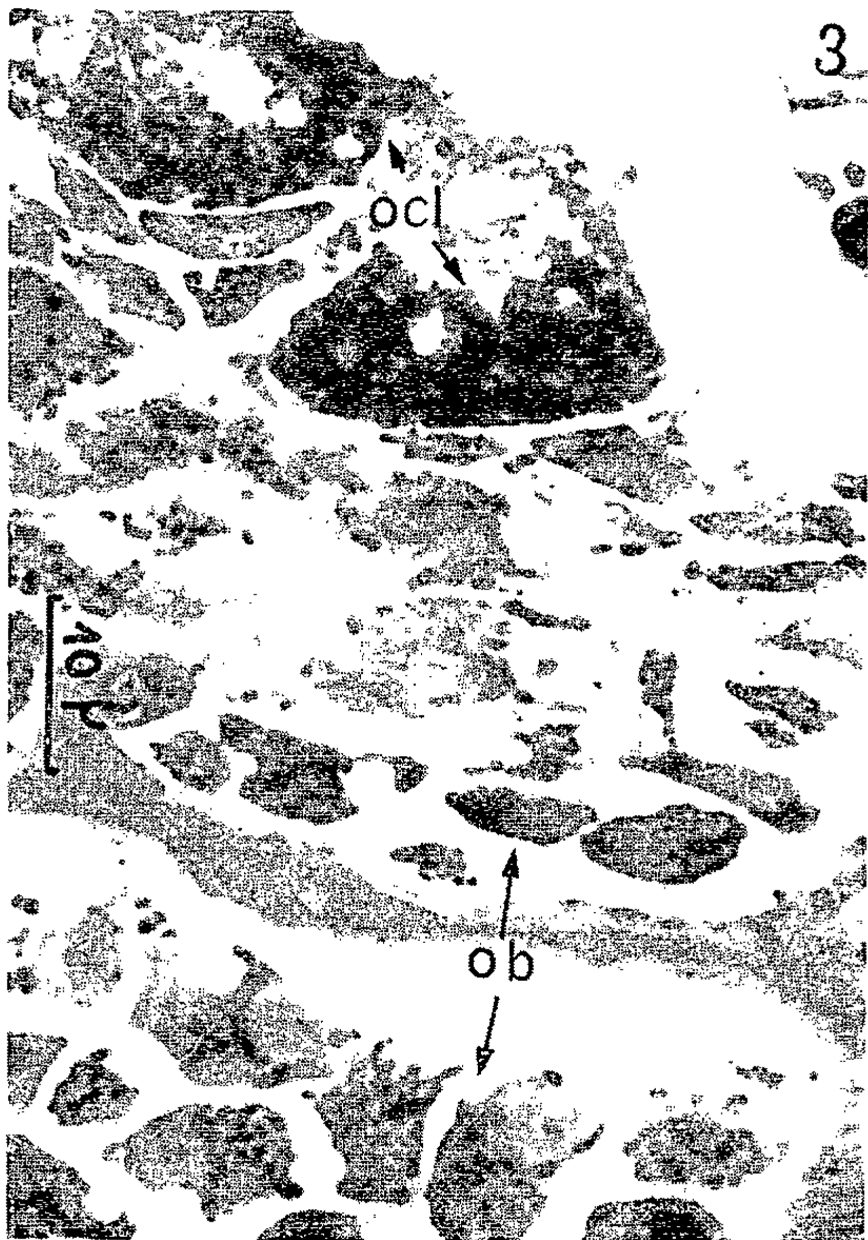
Fig. 3. — Tibia de rat âgé de 10 jours. Fixation au Regaud. Décalcification par Formol-complexon III (Ob, ostéoblastes; Ocl, ostéoclastes).

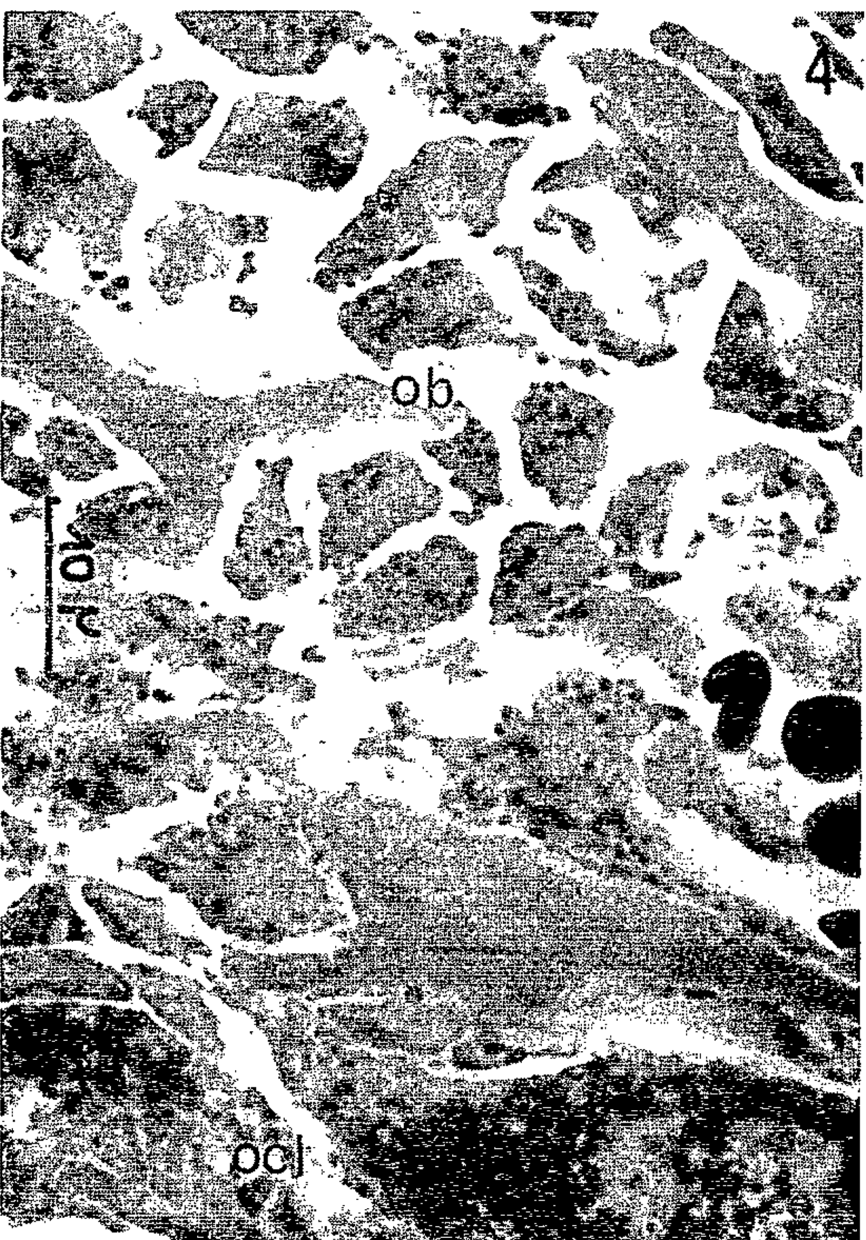
Fig. 4. — Fémur de rat âgé de trois semaines. Fixation au Regaud. Décalcification par Formol-complexon (Ocl, ostéoclastes; Ob, ostéoblastes).

Toutes ces coupes furent colorées par la fuschine d'Altmann.
Différenciation par le vert de méthyle.


1
oc
10 μ


2
ob
10 μ


3
ocl
10 μ
ob


4
ob
10 μ
ocl

cellulaires, peuvent se comparer à celles qu'on obtient au niveau des tissus mous. Enfin, nous n'avons jamais éprouvé de difficulté particulières pour obtenir des coupes suffisamment minces pour permettre de telles études.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) CHANG HUI CH'UAN, *Anat. Rec.*, 49, 1931, p. 397.
(2) L. G. CHEVANCE, *Annales O. R. L.*, Paris, 78, 1961, p. 706.
(3) L. G. CHEVANCE, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Paris, 1961.
(4) VON DEINEKA, *Anat. Anz. Cent. für die Gesa. Wiss. Anat.*, 46, 1914, p. 97.
(5) G. DUBREUIL, *C. R. Soc. Biol.*, 68, 1910, p. 1100.
(6) G. DUBREUIL, *C. R. Soc. Biol.*, 69, 1910, p. 71.
(7) G. DUBREUIL, *C. R. Soc. Biol.*, 70, 1911, p. 791.
(8) G. DUBREUIL, *Arch. Anat. microsc.*, 15, 1913, p. 53.
(9) J. C. HILL, *Arch. Exptle Zellforsch. Geweb.*, 18, 1936, p. 496.
(10) J. J. PRITCHARD, *J. Anat.*, 86, 1952, p. 259.
(11) E. A. TONNA, *J. Gerontol.*, 13, 1958, p. 14.
(12) J. RENAUT, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 536.

(Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Faculté des Sciences de Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Obtention* in vitro *du développement continu de l'œuf de Souris du stade* II *au stade du blastocyste.* Note (*) de M. **Jacques Mulnard**, présentée par M. Robert Courrier.

Une technique est décrite qui permet d'obtenir *in vitro* le développement continu de l'œuf de Souris du stade II jusqu'au stade du blastocyste.

La technique simple décrite en 1956 par Whitten ([1]) permet d'obtenir en culture le développement d'œufs de Souris, pourvu qu'ils aient atteint le stade VIII *in situ.* Après 40 h environ, on obtient ainsi des blastocystes dont Mac Laren et Biggers ([2]) ont montré qu'ils sont éventuellement capables, une fois réintroduits dans l'utérus, de s'implanter et de donner des embryons viables. Les stades précédant le stade VIII sont cependant rebelles à la méthode. Purshottam et Pincus ([3]) ont signalé quelque progrès dans la voie de la culture des stades initiaux, mais ces auteurs sont assez peu explicites quant au rendement de leurs essais.

Dans l'espoir de pouvoir observer de manière continue, du stade II au stade du blastocyste, le développement d'œufs normaux ou opérés nous avons réalisé une série d'expériences portant sur un total de 465 œufs provenant de 50 femelles de Souris Swiss Albinos. Les œufs sont prélevés par perfusion aseptique de la trompe entre les 30e et 40e heures après le moment présumé de l'ovulation. Le milieu de culture se compose de 75 % de solution physiologique et de 25 % de sérum de Souris.

La *solution physiologique* est dérivée du mélange Krebs-Ringer-bicarbonate et se prépare extemporanément par mélange de solutions isotoniques des divers sels qui la composent dans les proportions suivantes :

$NaCl$	0,154 M	100 ml
KCl	0,154 M	4 »
$CaCl_2$	0,1 M	3 »
$MgSO_4$	0,154 M	1 »
NaH_2PO_4	0,154 M	1 »

A cette solution stock, on ajoute 1,2 ml d'une solution à 0,2 mg de rouge phénol par millilitre de NaCl isotonique. Le pH est de 5,5; il est porté à 7,4 par addition de bicarbonate de soude 0,154 M. La solution définitive est stérilisée par filtration sur millipore (HAWPO 47 AO) et utilisée aussi bien pour la dissection du tractus génital, la perfusion des trompes et la manipulation des œufs libres que pour la préparation du milieu de culture.

Le *sérum* constitue l'élément essentiel de ce milieu : c'est lui qui assure le clivage des œufs. Sa qualité est imprévisible et il est indispensable de l'éprouver sur des œufs normaux avant de l'utiliser systématiquement. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de sérums

recueillis après coagulation spontanée de sang provenant de six femelles gravides (4e jour de gestation) ayant préalablement subi une diète hydrique de 48 h. Le mélange est chauffé à 56°C pendant 30 min. avant sa première utilisation. Il conserve parfaitement ses qualités à 0°C. Aucun antibiotique n'est ajouté au milieu.

Les œufs sont introduits au fond de microtubes de verre (longueur : 25 mm; diamètre intérieur : 1,5 mm) remplis presque complètement de milieu et immergés dans de l'huile de paraffine stérile de telle manière qu'une petite bulle d'air reste interposée entre le milieu et la paraffine. Cette condition est de la plus grande importance, vraisemblablement en raison de la sensibilité des œufs à tout excès d'oxygène. Si l'on cultive, en effet, trois lots d'œufs provenant de la même femelle dans des tubes remplis respectivement au quart, à la moitié et aux 9/10, ce n'est que dans ce dernier tube que les œufs se développent jusqu'au stade blastocyste alors que dans les deux autres, ils dégénèrent aux stades II et IV.

Après environ 60 h de culture à 37°C dans les conditions qui viennent d'être définies et sans qu'on change le milieu, l'œuf de Souris, prélevé au stade II, a formé un blastocyste avec un rendement atteignant 100 % pour les œufs de 40 h, 50 à 75 % pour ceux de 30 h. Les blastocystes, qui comptent une centaine de cellules, tendent à s'accroître rapidement et restent sphériques. L'amas embryogène est de proportions normales et formé d'un ectophylle et d'un endophylle. Dès les premières heures de la culture on note une certaine opacification des œufs due à l'apparition anormale d'enclaves lipidiques dans le cytoplasme des blastomères.

Il nous reste à vérifier si les blastocystes obtenus sont capables de s'implanter.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) W. Whitten, *Nature*, 177, 1956, p. 96.
(2) A. Mac Laren et G. Biggers, *Nature*, 182, 1958, p. 877-878.
(3) N. Purshottam et G. Pincus, *An. Rec.*, 140, 1961, p. 51-56.

(*Université de Bruxelles, Faculté de Médecine, Laboratoire d'Anatomie et d'Embryologie humaines, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

NEUROANATOMIE COMPARÉE. — *L'innervation de la pseudobranchie chez la Tanche.* Note (*) de M. **Pierre Laurent** et M[lle] **Suzanne Dunel**, transmise par M. Alfred Fessard.

L'étude histologique de la pseudobranchie chez la Tanche montre la présence d'une double innervation : l'une intéresse les vaisseaux et présente de toute évidence les caractères d'un récepteur de pression, l'autre intéresse les lamelles pseudobranchiales et pourrait constituer un système chémorécepteur.

Au cours de précédentes recherches sur l'innervation cardiaque des Poissons, l'un de nous a étudié un certain nombre de récepteurs et de réflexes correspondants ([1]). Parmi ceux-ci, certains avaient pour point de départ la zone des branchies. Nos recherches actuelles portent sur l'innervation sensible du système vasculaire à haute pression chez les Poissons, et en particulier sur celle de la pseudobranchie.

Cet organe, qui a perdu chez l'adulte sa fonction d'hématose, est caractérisé par la présence de grandes cellules acidophiles dont la signification fonctionnelle exacte reste énigmatique [Granel ([2]), Vialli ([3])]. Mise à part une particulière richesse de l'organe en anhydrase carbonique [Maetz ([4])], rien de très solide n'a pu être établi jusqu'à maintenant concernant le rôle de la pseudobranchie.

Nous avons observé dans la pseudobranchie de la Tanche un système circulatoire à haute pression constitué par deux dérivations, l'une de la carotide interne (cercle céphalique), et l'autre de la carotide externe (ramification de l'artère efférente du premier arc). Après réunion de ces deux branches, le système vasculaire se résout en un plexus d'artères à paroi épaisse acheminant le sang dans chaque plumule, et, par l'intermédiaire d'un système capillaire à pilastres, dans chaque lamelle; le sang y est alors repris par un système efférent à moyenne pression possédant des artères à paroi mince qui se réunissent finalement en un seul vaisseau, l'artère ophtalmique.

Nos recherches ont permis d'établir, par les méthodes de dégénérescence, l'origine de l'innervation pseudobranchiale, qui, pour une très grande part, provient du IX[e] nerf crânien, et pour une part plus faible du VII[e] nerf (*fig.* 1). Arrivé au niveau de la pseudobranchie, un des troncs du IX[e] émet plusieurs petits rameaux qui s'organisent en un plexus situé au-dessus de l'organe, principalement à sa base, c'est-à-dire à la partie qui le rattache à la voûte de la cavité du pharynx. L'innervation ne se fait donc pas à partir d'un tronc unique, mais à partir d'un nombre relativement important de petits rameaux formant plexus. Ce plexus de fibres myélinisées est à l'origine de deux innervations distinctes (*fig.* 2).

La première intéresse les artères du système à haute pression, c'est-à-dire les artères afférentes, reconnaissables par l'épaisseur très importante

de leur paroi. Au niveau de ces artères et de leurs principales ramifications, y compris les artérioles qui répartissent le sang dans chacune

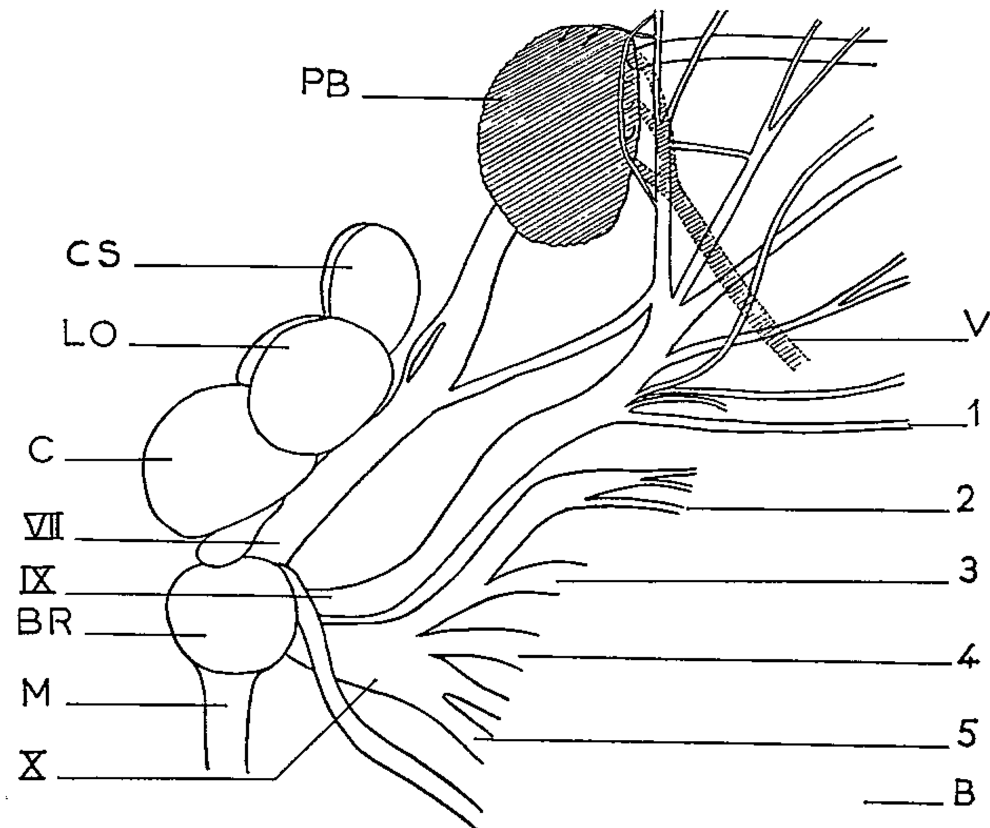


Fig. 1. — Rapports entre la pseudobranchie et les nerfs crâniens chez la Tanche. En hachure, la pseudobranchie (PB) et une artère afférente (V). CS, corps striés; LO, lobes optiques; C, cervelet; BR, bulbe rachidien; M, moelle; VII, nerf facial; IX, nerf glossopharyngien avec son rameau branchial (1); X, nerf pneumogastrique avec ses rameaux viscéraux (2, 3, 4, 5).

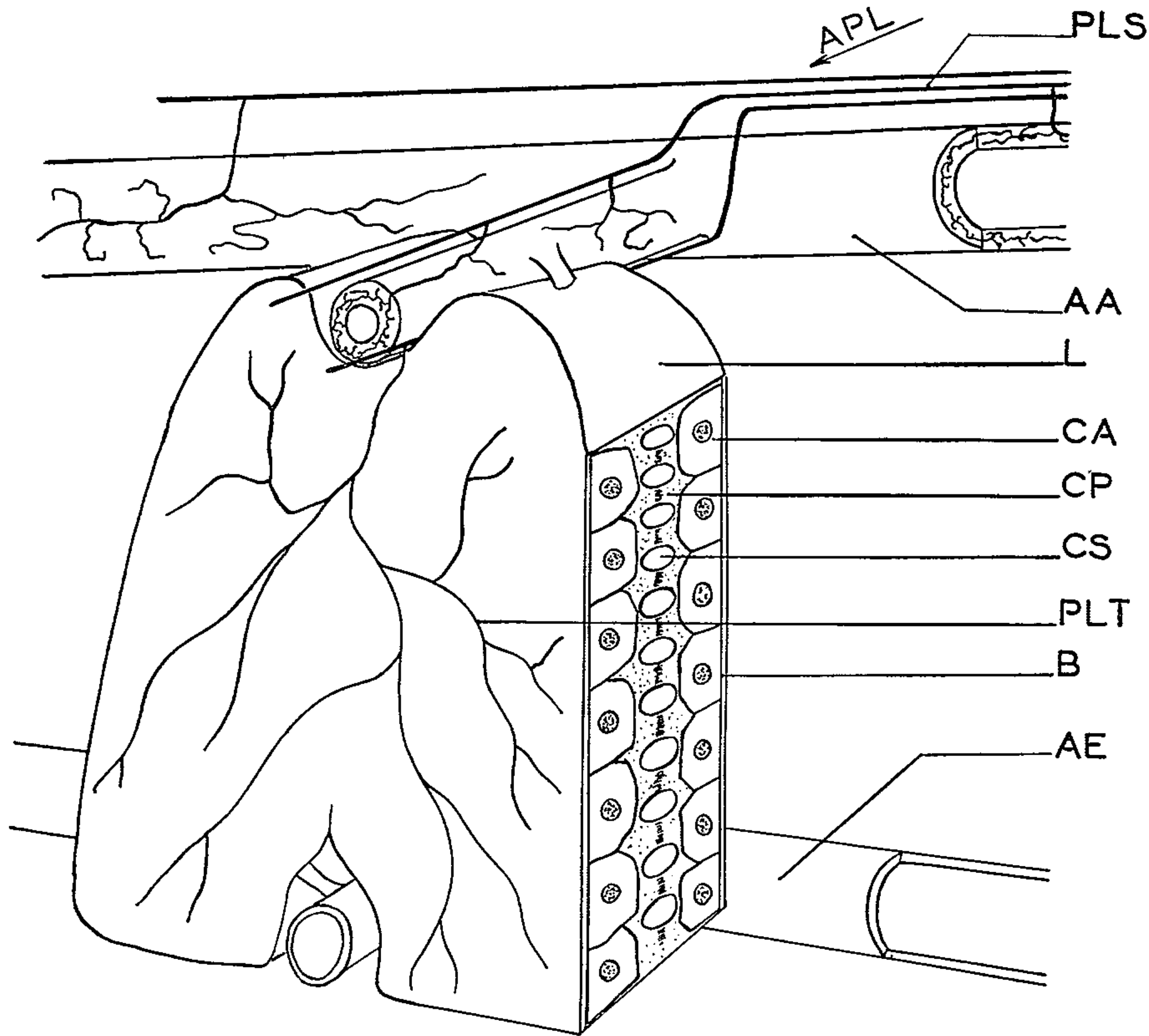


Fig. 2. — Diagramme de l'innervation d'une lamelle pseudobranchiale de Tanche. AA, artère afférente; AE, artère efférente; PLS, plexus superficiel; APL, axe d'une plumule; L, lamelle pseudobranchiale; CA, cellules acidophiles; CP, cellules à pilastre; CS, capillaire sanguin; B, basale; PLT, plexus nerveux terminal pseudobranchial.

des plumules, nous avons observé dans l'adventice et dans la couche musculaire une innervation de type sensitif, d'une densité si importante qu'elle témoigne de l'existence à ce niveau d'une intense activité réflexogène; nous avons été frappés par sa répartition très homogène et très régulière au niveau de tous les vaisseaux en question.

Les fibres myélinisées, après avoir pénétré dans l'adventice des artères, perdent rapidement leur gaine; elles présentent alors un parcours très flexueux, comportant de nombreuses ramifications très rapprochées, avec de fréquents élargissements réticulés (*fig.* 3); cette disposition n'est sans doute pas sans rappeler celle des structures pressosensibles des régions aortiques ou sino-carotidiennes décrites depuis longtemps chez les Vertébrés supérieurs.

La deuxième innervation, absolument distincte de la première, intéresse exclusivement les lamelles pseudobranchiales. Au niveau de l'axe de chaque plumule, nous avons observé sur des coupes frontales, c'est-à-dire parallèles à l'axe de ces plumules, un important plexus qui se développe sur presque toute la longueur de cet axe (*fig.* 4). Les coupes frontales ne permettant pas d'observer de façon favorable les formations qui émanent de ce plexus, nous avons alors pratiqué des coupes transversales, correspondant cette fois-ci au plan des lamelles. Sur ces coupes, nous avons constaté le passage des éléments nerveux de ce plexus dans la lame cellulaire qui sépare deux assises de cellules pseudobranchiales contiguës (*fig.* 5). Arrivées à ce niveau, les fibres s'organisent en un deuxième plexus amyélinique devenant très rapidement d'une grande finesse, peu argyrophile, difficilement colorable par l'argent et qui ne montre pas au microscope optique de formations terminales particulières. Par ce dispositif, des terminaisons nerveuses, issues du nerf glossopharyngien se trouvent être placées, dans le milieu extra-cellulaire, à proximité immédiate d'un des pôles des cellules acidophiles, l'autre pôle étant en contact avec le sang circulant entre les cellules à pilastres.

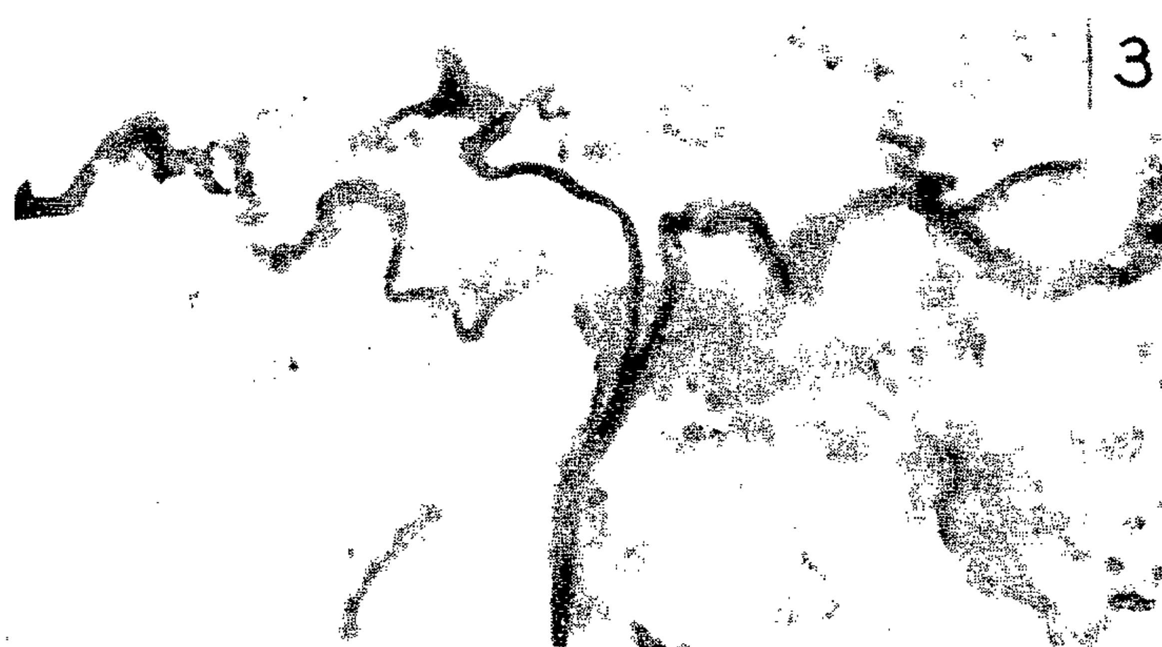
En ce qui concerne le rôle de cette innervation, deux hypothèses viennent à l'esprit. Dans la première, on considère que cette innervation, motrice, contrôle l'activité sécrétrice que Granel a invoquée pour les cellules pseudobranchiales.

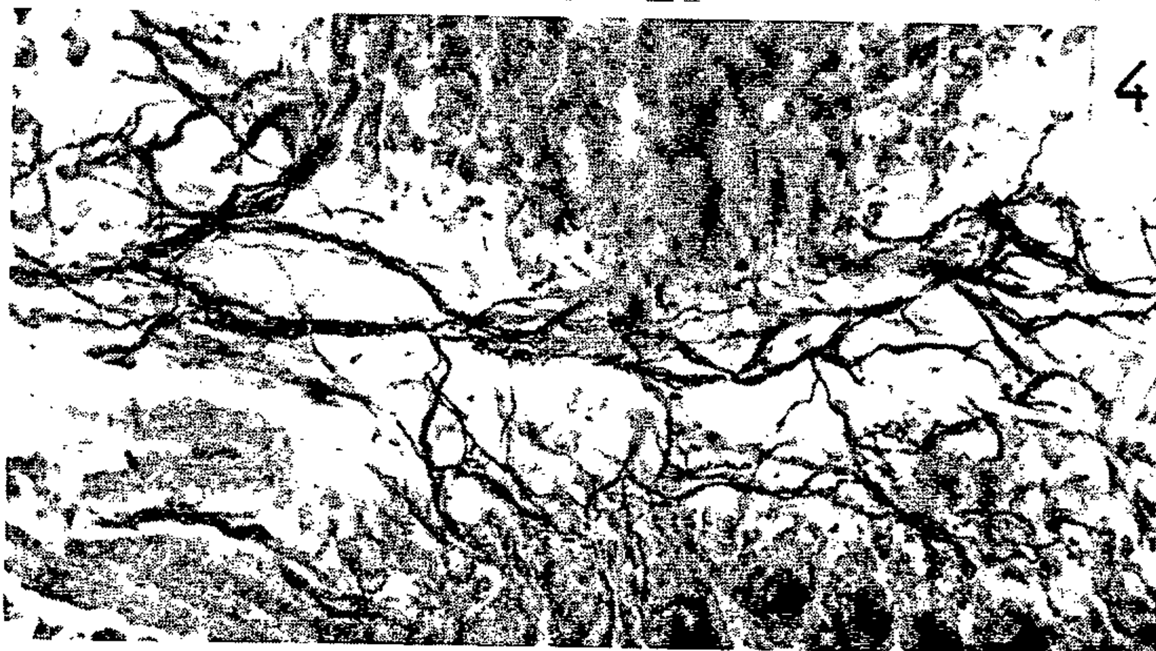
Explication des Figures.

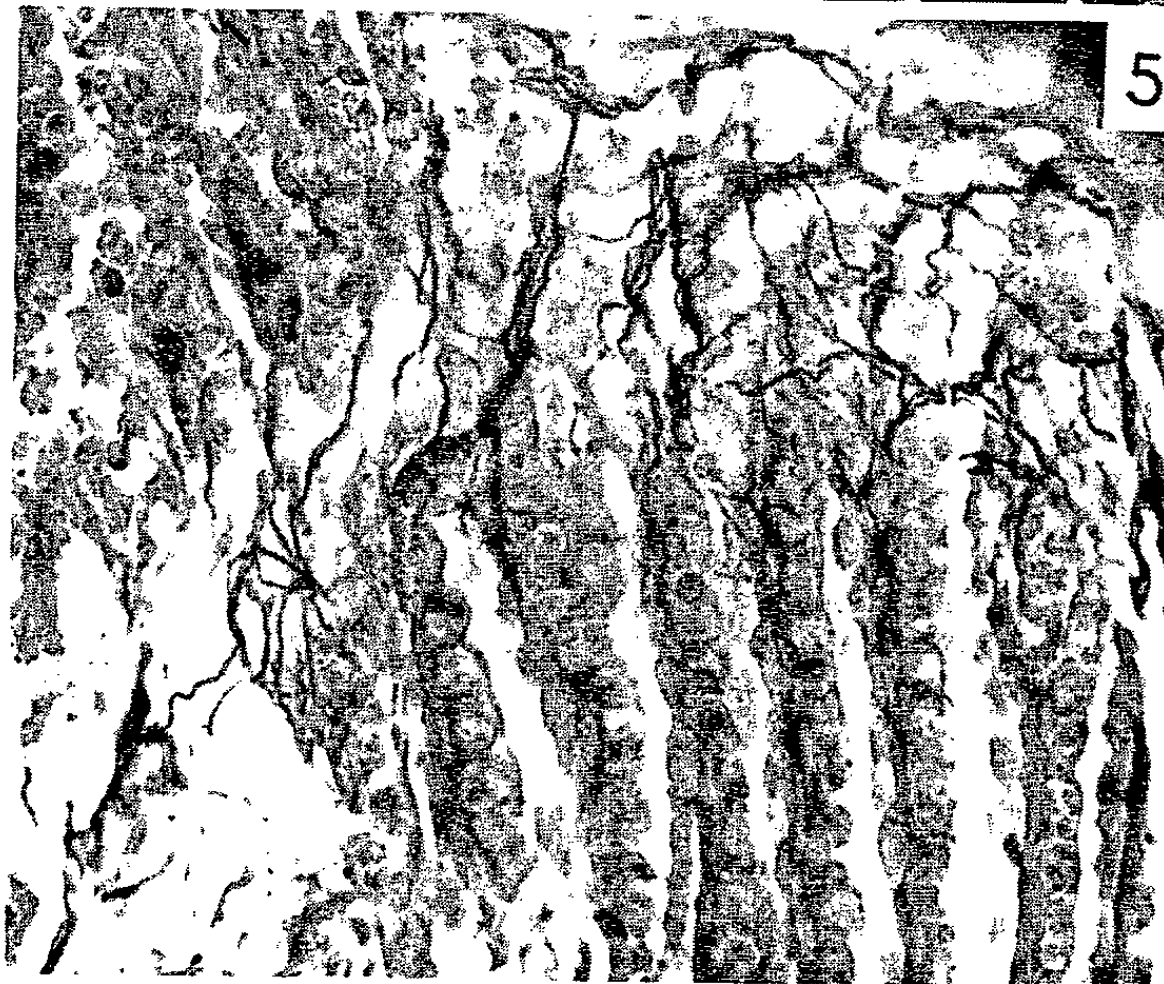
Fig. 3. — Photomicrographie d'un des nombreux appareils récepteurs dans la paroi d'une artère afférente. Tanche. Méthode de Gros. (G × 1700.)

Fig. 4. — Photomicrographie du plexus nerveux superficiel. Tanche. Méthode de Cajal. (G × 600.)

Fig. 5. — Distribution des fibres nerveuses dans les lamelles pseudobranchiales (en coupes transversales dans le bas de la figure). Microphotographie. Tanche. Méthode de Cajal. (G × 800.)


3


4


5

Dans la deuxième, on suppose cette innervation sensitive; les fibres nerveuses du plexus interlamellaire en rapport avec le sang par l'intermédiaire des cellules pseudobranchiales seraient stimulées par des variations de la composition chimique du sang. L'assimilation de la pseudobranchie au double rôle d'appareil barosensible et d'appareil chémosensible nous semble une hypothèse intéressante, et, bien qu'une confirmation expérimentale reste à apporter, rien sur le plan morphologique ne s'y oppose. Il convient enfin d'ajouter qu'on ignore actuellement tout des mécanismes et des structures qui président à la régulation ventilatoire mise en évidence chez les Poissons.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) P. Laurent, *Arch. Anat. micr. Morph. Exp.*, 51, n° 3, 1962, p. 337-458.
(2) F. Granel, *Arch. Anat. micr.*, 23, 1927, p. 175-317.
(3) M. Vialli, *Arch. di Anatomia*, 23, n° 1, 1926, p. 50-117.
(4) J. Maetz, *Bull. Biol.* (suppl.), 15, 1956, p. 1-129.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris
et Laboratoire de Neurophysiologie générale
du Collège de France.*)

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur les effets du jus d'orange sur la survie du Rat soumis à des polycarences vitaminiques et des réplétions alternées.* Note (*) de Mlles **Jacqueline Kayser**, **Monique Saubobert**, MM. **Joseph Neumann** et **Jean Lavollay**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les conditions décrites, un accroissement considérable de la survie est observé. Les caroténoïdes paraissent jouer un rôle important mais les résultats obtenus suggèrent l'intervention de constituants autres que les vitamines classiques.

Dans un Mémoire antérieur [1] ont été décrits et discutés les effets produits par l'ingestion régulière de jus d'orange chez des rats soumis à un traitement de polycarences vitaminiques et de réplétions alternées. Compte tenu de la faible teneur du jus d'orange en vitamines classiques du groupe B et, d'autre part, du maintien de la pigmentation des dents, l'accroissement considérable de la survie avait été rapporté aux caroténoïdes et peut-être aussi aux tocophérols; mais on ne pouvait exclure la possibilité que d'autres constituants du jus d'orange puissent avoir leur part dans les effets décrits [1].

Le présent travail a été effectué dans le but de contrôler et, si possible, d'étendre ces conclusions en utilisant pour les réplétions vitaminiques des régimes de teneurs variées en vitamine A.

Les animaux (Wistar) ont été alimentés dès 21 jours avec un régime artificiel (régime B) [1]. Pendant les 50 premiers jours ce régime était *exempt* de vitamines; à cette première période de polycarence ont ensuite succédé des périodes de 10 jours de réplétion avec le régime vitaminé, alternant avec des périodes de 20 jours de polycarence. Certains groupes ont reçu, depuis 21 jours et sans interruption, 1 ml par jour de jus d'orange [2]. Les autres (témoins) recevaient, depuis 21 jours, 1 ml d'une solution de glucose et de saccharose équivalente au jus d'orange. Les animaux recevant le jus d'orange ont été partagés en deux groupes : groupe I (28 animaux) dont le régime de réplétion contenait 40 U. I. de vitamine A (palmitate) pour 100 g; groupe II (38 animaux) dont le régime de réplétion était exempt de vitamine A. Les rats témoins ont été répartis en trois groupes suivant la teneur en vitamine A de leurs régimes de réplétion : groupe III (20 animaux) : 120 U. I. pour 100 g [3]; groupe IV (51 animaux) : 40 U. I. pour 100 g; groupe V (33 animaux) : sans vitamine A.

Après la période initiale de polycarence de 50 jours, les animaux recevant le jus d'orange avaient des poids, en moyenne, plus élevés que les animaux témoins (tableau I).

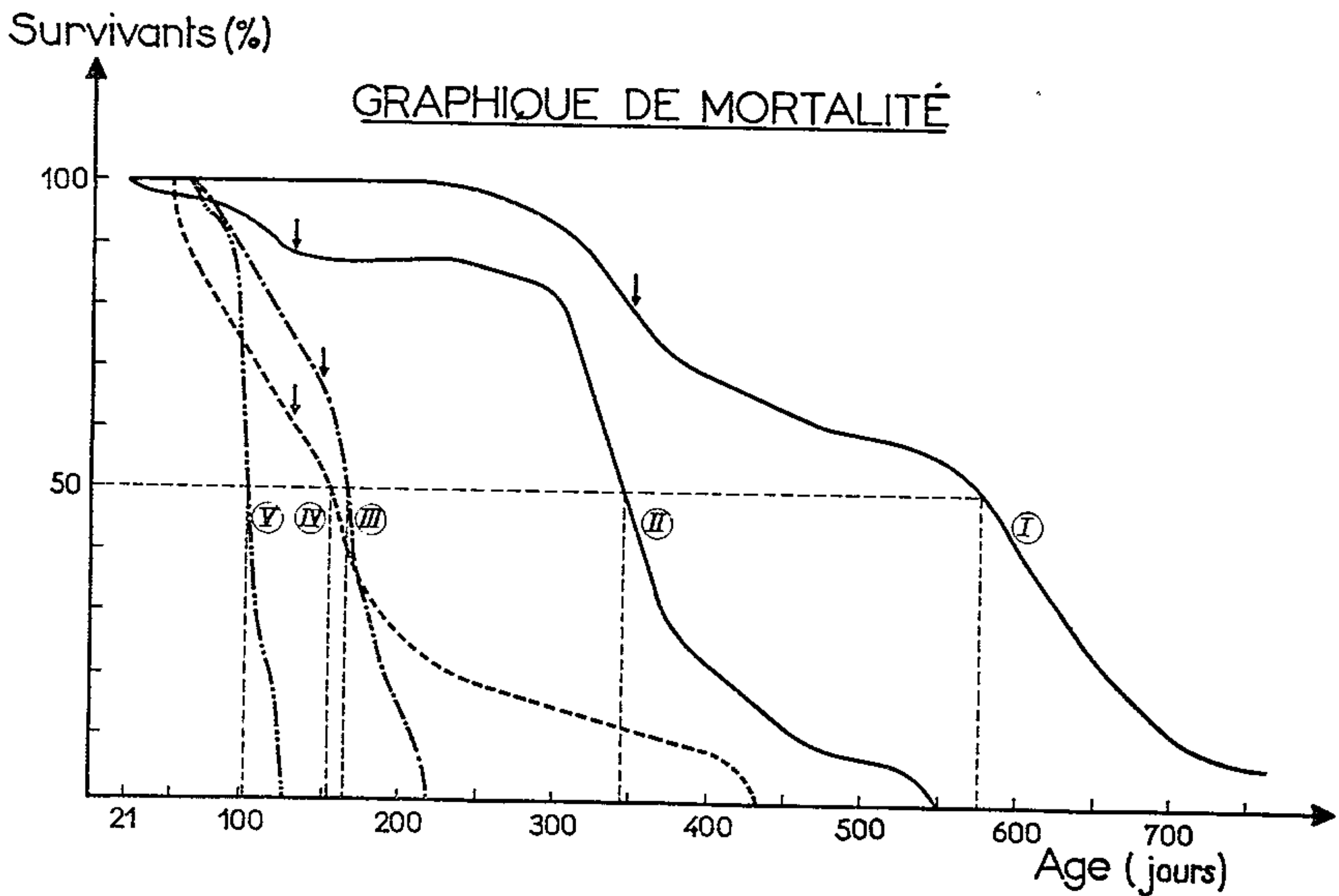
D'après les résultats observés à la fin de la seconde réplétion, les poids moyens et les tailles des animaux recevant le jus d'orange étaient supérieurs à ceux des autres groupes, tout en restant largement inférieurs à ceux

TABLEAU I.

Traitement.	Régime utilisé pendant les réplétions. Exempt de vitamine A. V. Eau sucrée.	Exempt de vitamine A. II. Jus d'orange.	40 U. I. vitamine A pour 100 g. IV. Eau sucrée.	40 U. I. vitamine A pour 100 g. I. Jus d'orange.	120 U. I. vitamine A pour 100 g. III. Eau sucrée.
Durée de vie de 50 % des animaux (jours)	100	344	156	594	164
Poids (g) à 70 jours (fin de la carence initiale). ♂	57	70	65	73	56
♀	60	70	50	66	67
Poids (g) à 89 jours (fin de la 2ᵉ réplétion). ♂	68	105	118	139	112
♀	74	96	90	125	113
Taille (mm) à 89 jours (fin de la 2ᵉ réplétion). ♂	150	161	152	180	172
♀	150	158	153	175	170

d'animaux de même âge recevant constamment le régime B vitaminé. La décoloration des dents devint apparente vers le 130ᵉ jour chez les témoins recevant le régime à 40 U. I. de vitamine A pour 100 g pendant les réplétions (IV); les témoins recevant le régime de réplétion exempt de vitamine A (V) n'ont pas survécu assez longtemps pour qu'elle apparaisse. Les témoins recevant le régime à 120 U. I. de vitamine A pour 100 g (III) ont présenté ce symptôme vers le 145ᵉ jour.

Dans les groupes recevant le jus d'orange, la décoloration des dents est intervenue vers le 130ᵉ jour lorsque le régime de réplétion était exempt de



Le nombre d'animaux présents dans chaque groupe au départ est arbitrairement représenté par 100. Les courbes de mortalité des mâles et des femelles étant très voisines, les résultats en ont été groupés. Le signe ↓ marque le début de la décoloration des dents. Pour les traitements des groupes I, II, III, IV, V, *voir* le texte.

vitamine A (II) et seulement vers le 350e jour lorsque ce régime contenait 40 U. I. de vitamine A pour 100 g (I).

Chez les *animaux témoins* la survie est au maximum de 125 jours lorsque les réplétions sont effectuées avec le régime exempt de vitamine A (V); la survie est un peu plus longue lorsque les réplétions sont faites avec le régime contenant 40 U. I. pour 100 g (IV). L'administration d'un régime de réplétion renfermant 120 U. I. de vitamine A pour 100 g (III) n'amène pas d'amélioration appréciable de la survie moyenne par rapport à celle qui est obtenue avec le régime à 40 U. I. pour 100 g (IV) (*fig.* 1).

L'apport de 1 ml *de jus d'orange par jour, depuis le* 21e *jour*, a pour effet une augmentation considérable de la survie : la durée de vie de 50 % des animaux passe de 100 à 344 jours lorsque les réplétions sont effectuées avec le régime dénué de vitamine A et de 156 à 594 jours lorsque les réplétions sont effectuées avec le régime contenant 40 U. I. de vitamine A pour 100 g. Il est à remarquer que la survie moyenne des témoins (eau sucrée) recevant, pendant les réplétions, le régime contenant 120 U. I. de vitamine A pour 100 g (III) était seulement de 164 jours (*fig.* 1).

Dans tous les cas, un certain degré de nanisme a été observé, mais aucun symptôme caractéristique de carence vitaminique particulière n'est apparu (à l'exception de la décoloration de la denture) même dans les groupes témoins. La mort a toujours été précédée de dénutrition aiguë. Le foie et les organes génitaux étaient atrophiés et les surrénales hypertrophiées.

Les animaux recevant le jus d'orange ont tous conservé, au moins jusqu'à 220 jours, un aspect normal, abstraction faite du nanisme.

L'écart important des survies dans les groupes I et II (recevant le jus d'orange) résulte de la différence des apports de vitamine A au cours des réplétions (40 U. I. pour 100 g de régime pendant 10 jours sur 30, soit en moyenne 1,3 U. I./jour, à partir du 70e jour). L'écart entre les délais correspondant à la décoloration des dents chez les mêmes animaux (130 et 350 jours) confirme l'importance de l'apport de vitamine A du régime de réplétion relativement à ce critère qui se révèle ainsi très sensible.

L'égalité des temps de décoloration des dents (130 jours) chez les témoins réplétés avec le régime à 40 U. I. de vitamine A pour 100 g (IV), d'une part, et chez les animaux recevant constamment le jus d'orange et le régime de réplétion exempt de vitamine A (II), d'autre part, pourrait signifier que le jus d'orange n'a pas apporté, au total, plus de vitamine A que le régime à 40 U. I. pour 100 g administré au cours des réplétions pendant cette période de 130 jours ; soit, par jour, en moyenne 1,3 U. I. par animal.

La comparaison des animaux ayant reçu le jus d'orange avec leurs témoins respectifs, n'est pas possible en ce qui concerne la satisfaction de leurs besoins en vitamine A du fait que les témoins sont restés carencés en cette vitamine pendant les 50 premiers jours, alors que les autres ne l'étaient pas. Cependant les écarts entre les survies sont d'une telle impor-

tance qu'ils suggèrent la participation non seulement des provitamines A du jus d'orange, mais aussi d'autres constituants de ce jus.

Ces résultats confirment et élargissent les conclusions du précédent Mémoire (1). D'autres expériences seront nécessaires pour apprécier la part prise par d'autres constituants que les caroténoïdes dans les effets produits par le jus d'orange dans ce type d'expériences, notamment dans l'accroissement considérable de la survie.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. Lavollay, J. Kayser, M. Saubobert et J. Neumann, *Fruits*, 17, 1962, p. 395.

(2) Jus d'orange édulcoré, en boîtes, provenant de Boufarik, Algérie.

(3) La teneur en tocophérol a été, en outre, portée à 9 mg pour 100 g.

(Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Sur la double innervation des cellules sensorielles dans l'organe de Corti du Pigeon.* Note (*) de M. **Robert Cordier**, présentée par M. Robert Courrier.

A la base des cellules auditives du Pigeon, l'observation au microscope électronique permet de reconnaître deux types de synapses, le premier, afférent, ne montrant pas de vésicules dans la terminaison nerveuse, mais présentant du côté de la cellule sensorielle un « corps présynaptique » formé d'une masse centrale, entourée de petites vésicules, le deuxième, efférent, caractérisé par la présence de nombreuses vésicules synaptiques et par la présence d'une région synaptique à quatre membranes.

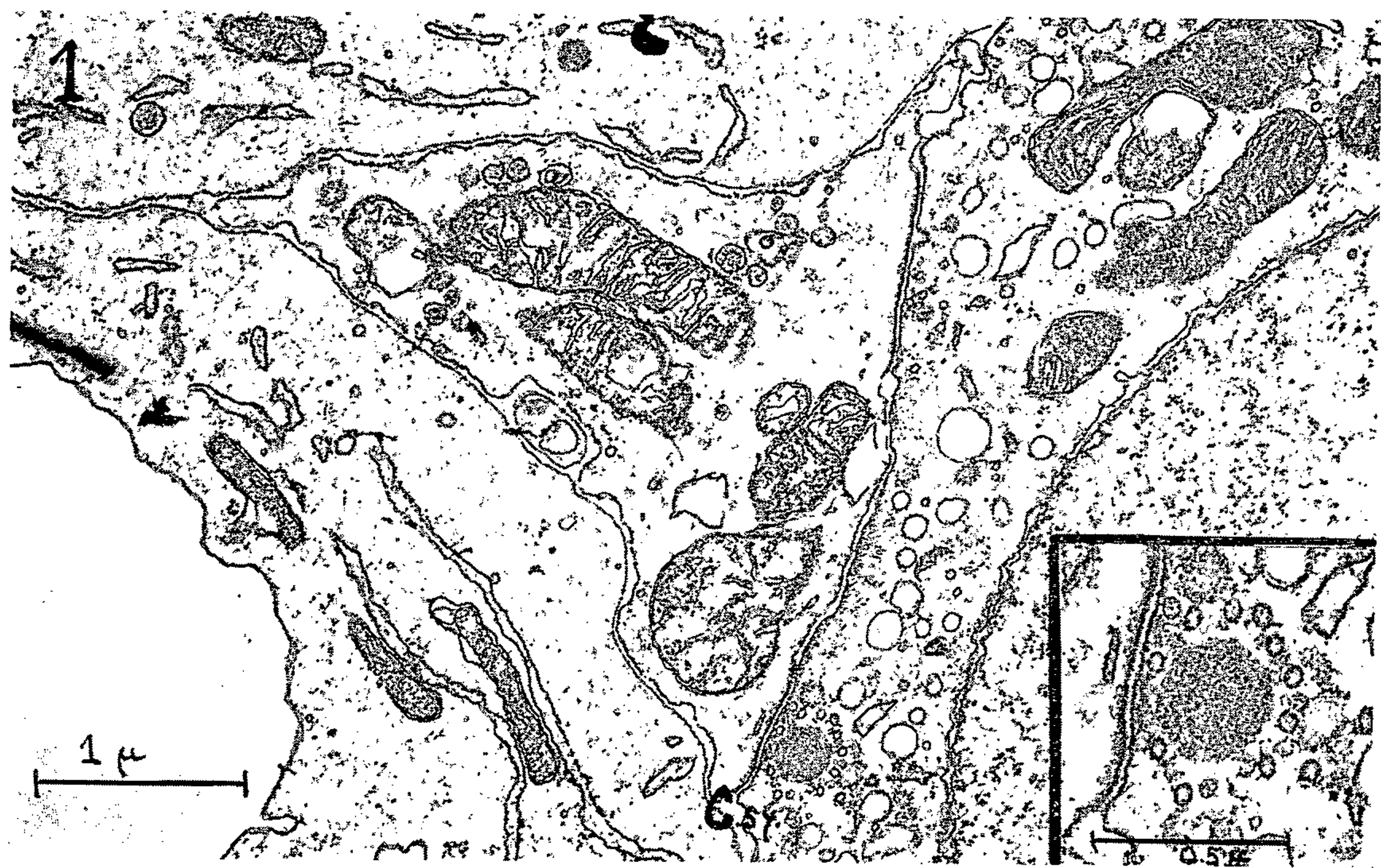
De multiples observations faites au microscope électronique dans l'organe de Corti de divers Mammifères (Cobaye, Chat, Rat) [(3), (4), (6), (10), (11) (15)] ont montré l'existence à la base des cellules auditives, de deux types de synapses, différant en particulier par leur charge en vésicules synaptiques. Les synapses caractérisées par la présence de nombreuses vésicules synaptiques dans la fibre nerveuse terminale (type 2 de Smith et Sjostrand) ont été interprétées comme appartenant au faisceau efférent olivo-cochléaire de Rasmussen. La section de ce faisceau est suivie de la désintégration de ces synapses vésiculaires [(7), (8), (12)]. Dans l'autre type synaptique (type 1 de Smith et Sjostrand) il y a peu ou pas de vésicules dans le neuroplasme, mais on observe des vésicules dans le cytoplasme de la cellule sensorielle. Il s'agit dans ce deuxième cas de la terminaison afférente des fibres du ganglion de Corti.

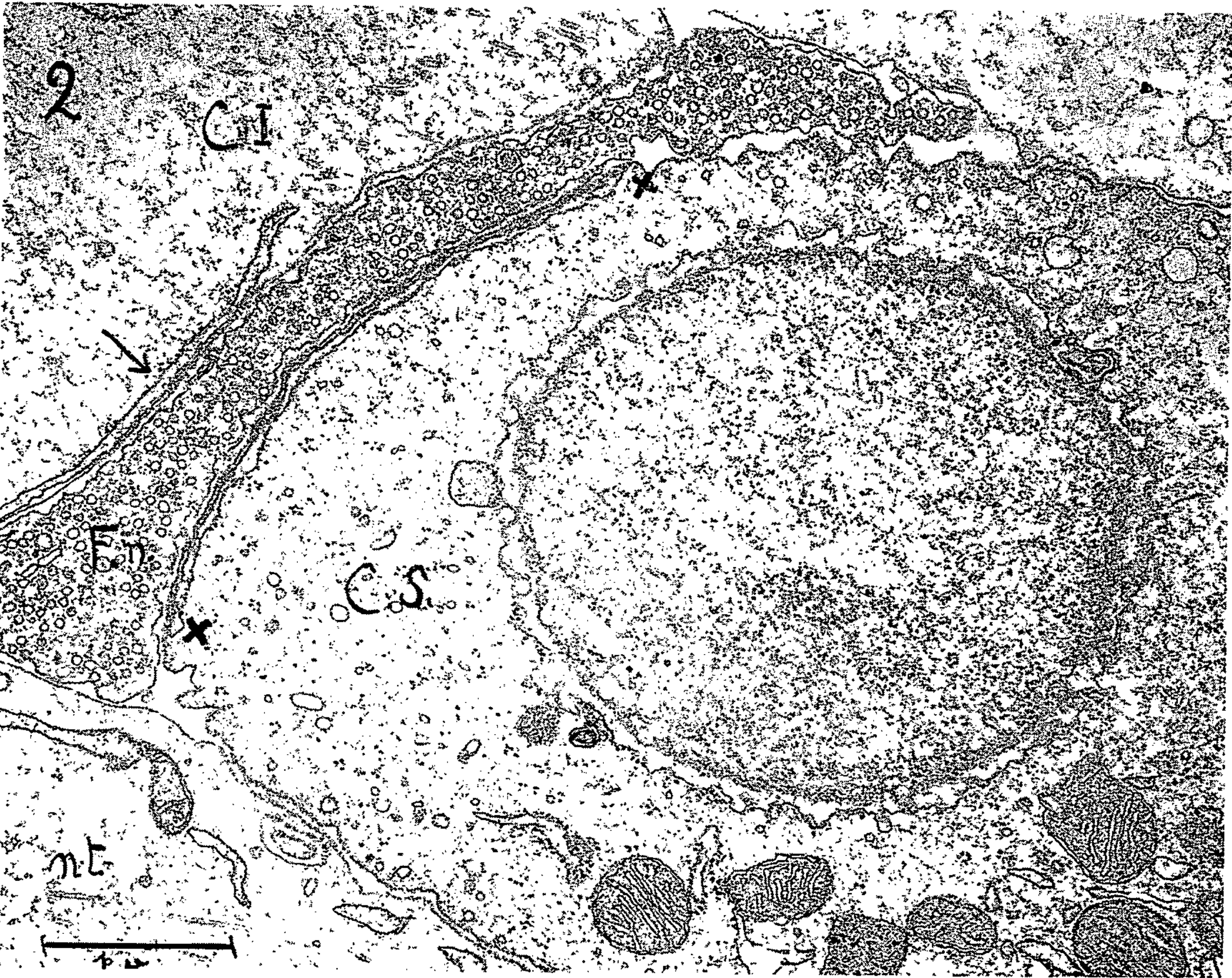
Boord (2) a mis en évidence chez le Pigeon, l'existence d'un faisceau efférent en direction de la cochlée. Desmedt et Delwaide (5) ont montré que l'excitation de ces fibres efférentes est suivie d'un effet inhibiteur sur la transmission du stimulus auditif, effet analogue à celui observé par stimulation du faisceau de Rasmussen du Mammifère. Il semble donc probable que deux types d'innervation doivent exister au niveau des cellules auditives du Pigeon. Nos observations au microscope électronique ont pleinement démontré le bien-fondé de cette hypothèse.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Synapse afférente (type 1) à la base d'une cellule sensorielle. La région synaptique montre deux épaississements des membranes; en regard de l'un des épaississements (*bas de la figure*), on observe un « corps présynaptique » (C. Sy.) avec masse sphéroïdale centrale entourée de petites vésicules. En regard de l'autre épaississement (*haut de la figure*), quelques vésicules présynaptiques (G × 23 000). Dans le coin inférieur droit, agrandissement à 43 000 du corps présynaptique. *Technique* : Fixation glutaraldéhyde-acide osmique, inclusion Épon, coloration acétate d'uranyle-citrate de plomb.

Fig. 2. — Synapse efférente (type 2), à la base d'une cellule sensorielle CS. Région synaptique à quatre membranes, formée par l'accolement d'un sac endoplasmique le long de la zone de contact (entre les deux ×). La flèche montre un accolement semblable le long de la surface de contact entre fibre nerveuse F. n. et une cellule de soutien C. I. Cette dernière contient quelques neurotubules (n. t.) (G × 23 000). Même technique.


1
1 μ


2
C.I
Fn
C.S

Dans l'organe de Corti du Pigeon, les cellules sensorielles sont disposées, comme on le sait, en multiples rangées, séparées par des cellules intercalaires de soutien. A la base des cellules auditives on observe deux types de synapses :

1° Le premier type synaptique est formé par une fibre nerveuse élargie en bouton, appliquée contre la base de la cellule sensorielle (*fig.* 1). Le cytoplasme de la fibre nerveuse est extrêmement lâche et contient quelques grandes mitochondries à crêtes particulièrement espacées. On n'y observe pas de vésicules synaptiques. Le long de la surface de contact entre le bouton nerveux et la cellule sensorielle, on observe deux ou trois zones synaptiques formées par l'épaississement de la membrane de la fibre nerveuse et par celui, moins marqué, de la membrane cellulaire. Ainsi se constituent des contacts à double membrane. De plus, en regard de ces zones épaissies on observe, dans le cytoplasme de la cellule sensorielle un « corps présynaptique (*fig.* 1, C. Sy.) formé d'une masse globoïde ou ovale dense, finement granulaire, entourée d'une couronne régulière de petites vésicules synaptiques. Cet organite est semblable à l'une des structures décrites chez le Cobaye par Smith et Sjostrand ([13]); nous n'avons jamais rencontré chez le Pigeon l'autre type signalé par les mêmes auteurs et constitué par des vésicules entourant un bâtonnet allongé très dense. Le type de synapse décrit est à interpréter de toute évidence comme de nature afférente et représente la terminaison d'un dendrite de la cellule ganglionnaire; il correspond au type 1 de Smith et Sjostrand. Une même cellule sensorielle peut présenter deux ou trois synapses de ce type, et, bien entendu, plusieurs « corps présynaptiques ».

2° Le deuxième type (*fig.* 2) est formé par une fibre nerveuse s'appliquant contre la base cellulaire en un large croissant dont les cornes remontent très haut le long des faces latérales. Cette fibre terminale est bourrée de vésicules synaptiques parmi lesquelles on distingue de petites vésicules de 300-500 Å de diamètre, à centre clair, et d'autres vésicules beaucoup moins abondantes, plus grandes, à diamètre de 500-800 Å, à centre plus dense. Sur une large partie du contact entre cellule sensorielle et terminaison nerveuse se développe une structure constituée par quatre membranes juxtaposées, les deux internes épaissies, les deux externes restant minces. Cet aspect correspond parfaitement à celui décrit par Smith et Sjostrand ([13]) chez le Cobaye, par Spondlin [([11]), ([12])] chez le Chat. Ces auteurs le désignent en parlant d'un contact synaptique doublé d'une « double membrane accessoire » ou « membrane postsynaptique ». De toute évidence cette structure très caractéristique est due à la présence d'un long sac aplati appartenant au réticulum endoplasmique de la cellule sensorielle et qui vient s'accoler étroitement à la surface, en regard de la terminaison nerveuse. La paroi externe de ce sac s'épaissit, en même temps que s'épaissit la membrane cellulaire elle-même; la paroi interne dirigée vers le cytoplasme cellulaire et qui porte d'ailleurs

quelques ribosomes reste mince. La quatrième composante du complexe est formée par la membrane mince de la fibre nerveuse. Cette structure à quatre membranes ne se poursuit pas tout le long du contact entre fibre terminale et cellule sensorielle. En effet, au point où le sac endoplasmique se termine, par confluence de ses parois externe et interne l'espace intercellulaire s'agrandit et devient irrégulier et l'on ne peut plus dès lors parler d'un vrai contact synaptique (*fig.* 2).

Signalons encore que nous avons fréquemment observé, dans les cellules de soutien, un déplacement analogue et périphérique d'un sac endoplasmique vers la région voisine d'une terminaison nerveuse vésiculaire. A ce niveau se forme aussi une structure à quatre membranes, très semblable à la région synaptique décrite à la base de la cellule sensorielle. La figure 2 montre un tel aspect (flèche). Le type synaptique vésiculaire décrit correspond au type 2 de Smith et Sjostrand et peut être logiquement considéré comme de nature efférente. Nous n'avons trouvé qu'une seule synapse de ce type par cellule sensorielle.

En conclusion, les cellules auditives du Pigeon montrent des dispositifs synaptiques fort semblables à ceux décrits chez les Mammifères (spécialement au niveau des cellules auditives externes). Toutefois et ceci est conforme aux effets physiologiques obtenus par Desmedt et Delwaide, l'importance relative des deux types de contact synaptique est différente chez l'Oiseau et chez le Mammifère. Chez le Pigeon, la synapse efférente vésiculaire occupe une partie nettement plus grande de la surface cellulaire que les synapses afférentes, ce qui permettrait peut-être une « mise en jeu d'une plus grande quantité de médiateur » selon l'hypothèse avancée par les auteurs précités.

Enfin la démonstration de la présence d'un « corps présynaptique » vient s'ajouter aux descriptions de structures semblables ou analogues signalées dans d'autres synapses afférentes [cellules à bâtonnets de la rétine (9), cellules auditives du Cobaye [(13), (14)], cellules sensorielles de l'ampoule de Lorenzini de la Torpille (1)].

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) A. Barets et T. Szabo, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 47.
(2) R. Boord, *Exper. Neurol.*, 3, 1961, p. 225.
(3) H. Engstrom, *Acta Oto-laryng.*, 49, 1958, p. 109.
(4) H. Engstrom et J. Wersall, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1953, p. 535.
(5) J. Desmedt et P. Delwaide, *Ann. intern. Physiol. et Bioch.*, 72, 1964, p. 3.
(6) S. Iurato, *Z. Zellforsch.*, 53, 1961, p. 259.
(7) S. Iurato, *Exper. Cell. Res.*, 27, 1962, p. 162.
(8) R. Kimura et J. Wersall, *Acta Oto-laryng.*, 55, 1962, p. 11.
(9) F. Sjostrand, *J. Ultrastr. Res.*, 2, 1958, p. 122.
(10) H. Spoendlin, *Pract. Oto-rhino-laryng.*, 21, 1959, p. 34.
(11) H. Spoendlin, *Acta Oto-laryng.*, 52, 1960, p. 111.
(12) H. Spoendlin et R. Gacek, *Ann. Otol. Rhinol and Laryng.*, 72, 1963, p. 660.
(13) C. Smith, *Ann. Otol. Rhinol. and Laryng.*, 70, 1961, p. 504.
(14) C. Smith et F. Sjostrand, *J. Ultrastr. Res.*, 5, 1961 *a*, p. 184.
(15) C. Smith et F. Sjostrand, *J. Ultrastr. Res.*, 5, 1961 *b*, p. 523.

(*Laboratoire d'Histologie et Laboratoire de Microscopie électronique, Faculté de Médecine, Université de Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mesure du taux de sécrétion de cortisol chez l'Homme par une méthode de dilution isotopique utilisant le dosage des stéroïdes 17-cétogènes.* Note (*) de MM. **Georges Copinschi, Antoine Cornil** et **J.-R.-Marcel Franckson**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs présentent une technique nouvelle de mesure de la sécrétion de cortisol par dilution isotopique, basée sur le dosage des stéroïdes 17-cétogènes, avec fractionnement chromatographique sur colonne d'alumine. L'oxydation est réalisée par le bismuthate ou le métaperiodate de sodium. Les résultats obtenus par les deux méthodes d'oxydation sont identiques. La sécrétion journalière de cortisol chez dix sujets normaux de sexe masculin s'élève en moyenne à 22,0 mg avec une déviation standard de 3,1 mg.

Le taux de production de cortisol chez l'Homme est généralement déterminé en injectant une dose traceuse de cortisol radioactif et en mesurant l'activité spécifique d'un métabolite urinaire. De nombreuses techniques basées sur ce principe de la dilution isotopique ont été décrites depuis les premiers travaux de Cope et Black [1]. A l'exception de celle de Flood et coll. [2], toutes présentent l'inconvénient de recourir, pour isoler ces métabolites, à une chromatographie sur papier; les impuretés du papier et du solvant rendent en effet relativement peu précises les mesures colorimétriques.

L'application des méthodes de dosage des stéroïdes 17-cétogènes permet d'échapper à ces inconvénients. Les principaux métabolites du cortisol sont transformés en 17-cétostéroïdes et sont ensuite isolés par fractionnement chromatographique sur colonne d'alumine. Il est ainsi possible, en mesurant leur activité spécifique, de déterminer le taux de sécrétion de cortisol.

Nous avons mis au point deux méthodes originales de dosage des stéroïdes 17-cétogènes pour la mesure de la production de cortisol. Elles diffèrent par la nature de l'agent oxydant : bismuthate ou métaperiodate de sodium. Dans les deux cas, les mesures se font sur une aliquote des urines de 48 h après injection intraveineuse de 0,5 μCi de 4-^{14}C-cortisol [3].

1° La technique de l'oxydation bismuthique a été décrite précédemment [4]. Les grandes étapes du processus opératoire sont : une réduction en 17-alcools des 17-cétostéroïdes préexistants par le borohydrure de sodium, une hydrolyse fermentaire, une extraction par l'acétate d'éthyle, l'oxydation bismuthique, une réextraction par le chloroforme et le trichloréthylène et la chromatographie sur colonne.

2° La technique de l'oxydation au métaperiodate est dérivée de celle de Few [5] : l'urine est ajustée à pH 7, puis additionnée de 10 % (v/v) d'une solution (préparée extemporanément) de borohydrure de sodium

à 10 % (p/v) dans de la soude 0,1 N. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 2 h. L'excès de borohydrure est ensuite détruit par l'addition de 10 % (v/v) d'acide acétique à 25 % et le mélange est laissé 15 mn à température ambiante. L'hydrolyse et l'oxydation sont réalisées simultanément par le métaperiodate : l'urine est additionnée de 40 % (v/v) d'une solution aqueuse, fraîchement préparée, de métaperiodate de sodium à 10 % (v/v); le mélange est incubé à 37°, successivement à pH 6,6 pendant 75 mn et à pH 9,0 pendant 20 mn. Les stéroïdes sont ensuite extraits par l'éther (deux extractions successives par deux volumes de solvant par agitation mécanique durant 30 mn). Les extraits sont ensuite soumis au même fractionnement chromatographique que dans la technique au bismuthate de sodium.

L'action successive du borohydrure et du bismuthate (ou du métaperiodate) de sodium a pour effet de transformer en 11-hydroxyétiocholanolone les métabolites majeurs du cortisol : tétrahydrocortisone, tétrahydrocortisol, cortol, β-cortol, cortolone et β-cortolone. Après isolement chromatographique, l'activité spécifique de la 11-hydroxyétiocholanolone est déterminée en prélevant une aliquote pour le dosage colorimétrique et une autre pour la mesure de la radioactivité; le taux de production de cortisol est calculé à partir de cette activité spécifique; celle-ci équivaut à l'activité spécifique moyenne de l'ensemble des principaux métabolites du cortisol, dont la sécrétion est ainsi déterminée avec une précision accrue.

Il n'est pas nécessaire de déterminer l'activité spécifique des 17-cétostéroïdes préexistants, étant donné que les 17-alcools formés par le borohydrure de sodium au départ de ces corps ne sont pas élués dans le système utilisé.

Le taux de sécrétion de cortisol peut être déterminé indifféremment par l'une ou l'autre méthode d'oxydation. La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques sur les mêmes urines montre que les écarts observés (0,4 à 16,7 %, moyenne 6,6 %) ne sont pas systématiques et se situent dans les limites d'erreur des méthodes. Chez dix sujets normaux de sexe masculin, le taux de sécrétion du cortisol est en moyenne de 22,0 mg avec une déviation standard de 3,1 mg; 87 $\pm$ 4 % de la radioactivité injectée sont excrétés dans les urines des premières 24 h et 91 $\pm$ 3 % dans les urines de 48 h; la radioactivité de l'extrait global des urines de 48 h représente 59 $\pm$ 6 % de la dose injectée, celle du groupe des 11-oxycorticostéroïdes (ensemble des métabolites tétra- et hexahydrogénés du cortisol) 45 $\pm$ 4 %. L'excrétion journalière des 11-oxycorticostéroïdes s'élève à 9,9 $\pm$ 1,5 mg. L'ensemble de ces résultats concorde avec ceux rapportés dans la littérature [(2), (5) à (8)].

En pratique, nous conseillons l'emploi de la technique d'oxydation au métaperiodate, beaucoup plus rapide que celle au bismuthate de sodium; elle évite notamment le recours à l'hydrolyse fermentaire et

fait l'économie d'une extraction. Outre son application à la détermination de la sécrétion du cortisol, elle peut aisément être utilisée en semi-routine pour la mesure du taux d'excrétion des 11-oxycorticostéroïdes.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) C. L. Cope et E. Black, *Clin. Sc.*, 17, 1958, p. 147.

(2) C. Flood, D. S. Layne, S. Ramcharan, E. Rossipal, J. F. Tait et S. A. S. Tait, *Acta Endocr.* (*Kbh*), 36, 1961, p. 237.

(3) Don du National Institutes of Health des États-Unis.

(4) G. Copinschi, A. Cornil et J. R. M. Franckson, *Clin. Chim. Acta*, 8, 1963, p. 749.

(5) J. D. Few, *J. Endocr.*, 22, 1961, p. 31.

(6) L. P. Romanoff, C. W. Morris, P. Welch, R. M. Rodriguez et G. Pincus, *J. Clin, Endocr.*, 21, 1961, p. 1413.

(7) C. J. Migeon, O. C. Green et J. P. Eckert, *Metabolism*, 12, 1963, p. 718.

(8) D. K. Fukushima, H. L. Bradlow et L. Hellman, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2246.

(*Laboratoire de Médecine Expérimentale,*
Université libre de Bruxelles (*Prof. P.-A. Bastenié*),
115, *boulevard de Waterloo, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les types cellulaires chromophiles de la* pars distalis *de l'hypophyse chez le Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh.*). Note (*) de MM. **Christian Girod**, **Michel Curé** et **Paul Dubois**, présentée par M. Robert Courrier.

La *pars distalis* de l'hypophyse du Hamster doré renferme six types cellulaires chromophiles. Trois catégories cellulaires possèdent des granulations acidophiles (« cellules séreuses » d'Herlant) : ce sont les cellules somatotropes, les cellules corticotropes et les cellules à prolactine. Les autres types sont mis en évidence par diverses réactions histochimiques (« éléments glycoprotidiques » d'Herlant) : ce sont les cellules gonadotropes FSH et LH et les cellules thyréotropes.

La cytologie de l'antéhypophyse du Hamster doré (*Mesocricetus auratus* Waterh.) n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux. Dans leurs recherches déjà anciennes, Vasquez Lopez ([1]), Koneff et coll. ([2]), Hanke et Charipper ([3]), Krol ([4]), Hanke ([5]), Knigge ([6]), Spagnoli et Charipper ([7]) ne considèrent que des cellules « acidophiles », « basophiles » et « chromophobes ». Plus récemment, Ukei ([8]), Serber ([9]) et Thompson [([10]), ([11])] décrivent les types cellulaires antéhypophysaires de *Mesocricetus auratus* en utilisant des techniques plus spécifiques : coloration par l'aldéhyde fuchsine, réaction du PAS ([12]) notamment. Racadot ([13]) applique ces méthodes, ainsi que le Crésazan de Romeis et la réaction du bleu Alcian à différents pH, à l'étude de l'hypophyse du Hamster mâle longuement traité par l'œstradiol; dernièrement, Racadot analyse, également chez le mâle, l'évolution saisonnière des cellules gonadotropes colorées par le tétrachrome d'Herlant ([14]). Nous présentons dans cette Note une étude des types cellulaires de la *pars distalis* de l'hypophyse chez le Hamster doré mâle et femelle.

Matériel et méthodes d'étude. — Nos recherches portent sur un ensemble de 40 animaux. Nous avons étudié les hypophyses de mâles sacrifiés soit au moment de l'involution testiculaire hibernale soit en période de pleine activité spermatogénétique. Nous avons prélevé des hypophyses de femelles soit à diverses phases du cycle œstral, soit pendant la gestation. Nous avons sacrifié des femelles lactantes 6 jours après la mise bas : les unes avaient été séparées de leurs petits depuis 7 à 10 h; les autres, après cette séparation, avaient été remises avec leur portée pendant une demi-heure et la têtée vérifiée par examen de l'estomac des petits. Enfin nous avons examiné des hypophyses d'animaux castrés depuis 6 semaines ou depuis 5 mois. Les hypophyses, rapidement disséquées, ont été fixées au mélange de Bouin-Hollande-sublimé pendant 6 jours, incluses en paraffine, coupées en série à 3 et 4 μ. Sur ces préparations nous avons effectué essentiellement le tétrachrome d'Herlant ([15]) tel que Racadot en a préconisé l'emploi ([16]), et plus accessoirement la réaction

du PAS associée ou non à une contre-coloration par l'orange G, la coloration par la fuchsine paraldéhyde-mélange de Halmi, la réaction au bleu Alcian à pH 0,2 ou 3 couplée, ou non, avec la réaction du PAS.

Résultats. — Dans la *pars distalis* de l'hypophyse du Hamster doré nous avons reconnu l'existence de deux catégories de cellules répondant à la classification d'Herlant : des « cellules séreuses » et des « éléments glycoprotidiques ».

1° *Les cellules séreuses.* — Nous en avons identifié trois types.

a. Les cellules α. — Comme chez les autres espèces où la méthode d'Herlant a été appliquée, les cellules α apparaissent en jaune ou en jaune orangé; ce sont les plus nombreuses : on en rencontre dans toute la glande mais principalement dans les lobes latéraux. Elles forment de façon presque exclusive les couches superficielles de ces lobes. Leur taille, comme les dimensions de leur noyau et leur charge granulaire, nous ont paru très variables sans qu'il nous ait été possible de rattacher ces modifications à un état endocrinien précis. Nous avons remarqué que chez les femelles en lactation ces cellules présentent des signes cytologiques d'hyperactivité; de plus, chez ces femelles, les cellules α semblent relativement moins nombreuses. Ces cellules peuvent être rapprochées des cellules α des autres espèces de Mammifères et considérées, par analogie, comme des cellules somatotropes.

b. Les cellules ε. — Nous rangeons dans ce type des cellules assez peu nombreuses chez la plupart des hamsters étudiés, situées généralement dans la portion ventrale de la glande, de dimensions variables, et présentant de très fines granulations; chez le Hamster doré, il s'agit bien, pour reprendre une expression de Racadot, d'une « fine poussière érythrosinophile », après coloration par le tétrachrome d'Herlant. Chez les femelles en lactation, il en existe une proportion un peu plus importante, semble-t-il. Les cellules ε sont les éléments qui possèdent les plus fines granulations. Des expériences, destinées à préciser avec assurance leur signification fonctionnelle, sont en cours; cependant la seule morphologie incite à les considérer comme les éléments corticotropes dont un aspect identique a été reconnu chez diverses autres espèces de Mammifères.

c. Les cellules η. — Le troisième type de cellules séreuses de l'antéhypophyse du Hamster est constitué par des cellules à grosses granulations érythrosinophiles au tétrachrome d'Herlant; avec cette technique, le contraste de couleur est très prononcé entre les cellules α et les cellules η. Rares mais incontestables chez le mâle, elles sont plus nombreuses chez les hamsters castrés; nous en avons observé encore davantage sur les hypophyses de femelles sacrifiées dans la deuxième moitié de la gestation et pendant la lactation. Elles sont alors réparties de façon quelconque dans la *pars distalis*; elles n'affectent jamais la disposition en cordons

d'aspect tubulo-alvéolaire tels que Racadot ([17]) en a rencontré chez la Brebis et Bugnon ([18]) chez la Truie. L'épreuve de lactation renseigne de manière précise sur leur signification fonctionnelle : chez les femelles sacrifiées après avoir été séparées de leurs petits pendant 7 à 10 h, ces cellules à grosses granulations érythrosinophiles sont très abondantes et très granuleuses; chez les femelles séparées pendant le même temps de leur portée puis remises avec les petits avant le sacrifice, les cellules η sont fortement dégranulées, mais il persiste toujours quelques granulations érythrosinophiles qui en permettent l'identification. Les caractères des granulations et les variations naturelles de la charge granulaire de ces cellules nous conduisent à leur attribuer la sécrétion de prolactine.

2° *Les éléments glycoprotidiques.* — Nous en distinguons trois types.

a. Les cellules β. — Elles apparaissent, chez *Mesocricetus auratus*, avec les mêmes affinités tinctoriales et les mêmes caractères histochimiques que chez d'autres Mammifères. Ce sont des éléments bleu clair au tétrachrome d'Herlant, PAS-positifs, colorés en lilas par le bleu Alcian à pH 3 combiné au PAS. Les aspects morphologiques de ce type varient avec l'état endocrinien de l'animal : elles sont hypertrophiées, et parfois vacuolisées, chez le mâle pendant l'involution testiculaire hibernale ; elles sont fortement vacuolisées, réalisant dans quelques cas l'aspect typique de la « cellule en châton de bague », chez les mâles castrés depuis 5 mois; elles semblent moins nombreuses, mais elles sont alors hypertrophiées, pendant la gestation et la lactation. Ces observations nous conduisent à les considérer comme les cellules gonadotropes FSH.

b. Les cellules γ. — Chez le Hamster mâle et femelle, ce type apparaît en rouge (et non en violet comme chez plusieurs autres espèces animales) au tétrachrome d'Herlant. Cette particularité peut en rendre la distinction délicate avec les cellules η; cependant le cytoplasme des cellules γ est très finement granuleux tandis que la présence de grosses granulations bien distinctes dans les cellules η est un excellent moyen de différenciation des deux types. Les cellules γ sont PAS-positives : au PAS-orange, elles fixent légèrement l'orange et prennent une teinte ocre. Avec la réaction couplée bleu Alcian-PAS (bleu Alcian à pH 3), elles apparaissent en mauve. Les cellules γ présentent un développement considérable pendant la gestation; elles régressent de façon frappante durant la lactation. Elles semblent plus nombreuses chez la femelle que chez le mâle, surtout chez les femelles en phase post-ovulatoire du cycle œstral. Chez les animaux castrés, les variations de ce type sont difficiles à préciser. Les aspects morphologiques et les conditions de développement de ces cellules nous incitent à les considérer comme les cellules gonadotropes LH.

c. Les cellules δ. — Peu nombreuses, de taille réduite, localisées principalement dans la portion antérieure de la région ventrale de la glande,

ces cellules apparaissent en bleu foncé au tétrachrome d'Herlant et après coloration au bleu Alcian à pH 0,2 ou 3. Avec la technique de Gabe-Halmi, les cellules δ sont fortement colorées en violet par la fuchsine paraldéhyde. Cet ensemble de caractères morphologiques, d'affinités tinctoriales et de réactions histochimiques nous semblent autoriser l'identification de ce type avec les cellules thyréotropes des Mammifères.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) E. Vasquez Lopez, *J. Path. a. Bact.*, 56, 1944, p. 1.
(2) A. A. Koneff, M. E. Simpson et H. M. Evans, *Anat. Rec.*, 94, 1946, p. 169.
(3) H. H. Hanke et H. A. Charipper, *Anat. Rec.*, 96, 1946, p. 563 et 102, 1948, p. 123.
(4) V. M. Krol, *Anat. Rec.*, 105, 1949, p. 601.
(5) H. H. Hanke, *Anat. Rec.*, 106, 1950, p. 273.
(6) K. M. Knigge, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 731.
(7) H. H. Spagnoli et H. A. Charipper, *Anat. Rec.*, 121, 1955, p. 117.
(8) T. Ukei, *Arch. Histol. jap.*, 10, 1956, p. 433 (en japonais; rés. anglais p. 447-448).
(9) B. J. Serber, *Anat. Rec.*, 131, 1958, p. 173.
(10) J. R. Thompson, *Dissert. Abst.*, 20, 1959, p. 1123.
(11) J. R. Thompson, *Amer. J. Anat.*, 106, 1960, p. 55.
(12) PAS : acide périodique-base de Schiff.
(13) J. Racadot, *C. R. Ass. Anat.*, n° 104, 1959, p. 682.
(14) J. Racadot, *C. R. Ass. Anat.*, n° 120, 1960, p. 1145.
(15) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
(16) J. Racadot, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16.
(17) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 729.
(18) C. Bugnon, *Arch. Anat., Histol. et Embryol.*, 47, 1963, p. 395.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, avenue Rockefeller, Lyon, 8e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la glande androgène et les organes globuligènes des Isopodes, en particulier des Isopodes marins.* Note (*) de M. **Jean-Paul Trilles**, transmise par M. Louis Fage.

La glande androgène des Isopodes, depuis sa découverte par M. L. Balesdent-Marquet chez *Asellus aquaticus* L. [1], a fait l'objet de nombreuses études. En ce qui concerne plus particulièrement les Isopodes marins, elle a été décrite par J.-J. Legrand et P. Juchault chez les Tanaïdacés, les Anthuridés, les Valvifères, les Flabellifères [2] et par J. Bonnenfant chez les Gnathiidés [3]. Chez les Flabellifères *Cymothoidæ*, en particulier, nous avons, dans une Note précédente [4], décrit les glandes androgènes de huit espèces distinctes appartenant aux cinq genres : *Emetha* Schioedte et Meinert, *Meinertia* Stebbling, *Mothocya* Costa, *Anilocra* Leach et *Nerocila* Leach. Chez ces parasites, hermaphrodites protérandriques, elles sont généralement réparties en deux amas distincts pour chaque gonade, situés respectivement dans le VIe et le VIIe segment thoracique. Chez ces animaux, la dégénérescence partielle des glandes androgènes et leur persistance chez les femelles nous ont amené [5] à formuler l'hypothèse qu'elles assumaient synchroniquement deux fonctions chez les individus au stade mâle : androgène d'une part et globuligène d'autre part, cette dernière étant seule conservée chez les femelles. Bruntz a, en effet, décrit [6] des organes globuligènes, chez les Isopodes, dans le VIe et le VIIe péréionite et il se trouve que chez les *Cymothoidæ*, en particulier, ces organes correspondent également aux glandes androgènes des mâles.

Afin de justifier cette hypothèse il importait en particulier de déterminer si, chez les Isopodes gonochoriques, il peut exister dans certains cas chez les femelles des organes homologues, par leur morphologie et leur situation, aux glandes androgènes des mâles. Auquel cas également il conviendrait d'admettre que ces organes sont androgènes et globuligènes chez les mâles et, *a priori*, uniquement globuligènes chez les femelles.

Nous avons effectué cette étude sur un représentant du sous-ordre des Flabellifères, *Sphæroma serratum* Fabricius et sur une espèce du sous-ordre des Valvifères : *Idotea baltica basteri* Audouin. Nous exposons brièvement les premiers résultats obtenus.

Idotea baltica basteri Audouin. — Chez cette espèce comme chez *Idotea viridis* Slabber [2] il existe deux glandes androgènes par gonade : l'une située dans le VIe segment thoracique, accolée au côté externe de la gonade, l'autre dans le VIIe péréionite en avant du coude décrit par le canal déférent.

La démonstration expérimentale du rôle sécréteur de l'hormone mâle joué par les amas des VIe et VIIe segments thoraciques a été effectuée par des implantations.

— Sur cinq femelles ayant reçu l'amas cellulaire du VIe péréionite, trois ont présenté à la deuxième mue post-opératoire, l'apparition d'un appendix masculina bien développé à l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes.

— Sur cinq femelles ayant reçu l'amas cellulaire du VIIe segment thoracique, quatre ont présenté également l'apparition d'un appendix masculina à l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes, à la deuxième mue post-opératoire.

Ces résultats, confirmant l'étude histologique, permettent d'assimiler ces deux amas à des glandes androgènes.

Nous avons d'autre part examiné, à l'aide de coupes sériées, plusieurs femelles appartenant à cette espèce et nous avons dans tous les cas retrouvé chez ces animaux des amas cellulaires identiques, en morphologie et situation, aux glandes androgènes des mâles. Le premier de ces amas est situé dans le VIe péréionite contre l'ovaire et du côté dorso-latéral, le second dans le VIIe segment thoracique et dans la majorité des cas accolé à la partie tout à fait postérieure de l'ovaire.

Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse que nous avons formulée à propos des Isopodes *Cymothoidæ*. Ils nous permettent, d'autre part, de considérer que chez les Isopodes Valvifères, également, les glandes androgènes chez les mâles assument deux fonctions synchrones : androgène et globuligène; des amas cellulaires identiques assument chez les femelles une fonction globuligène.

Sphæroma serratum Fabricius. — Les glandes androgènes de cette espèce ont été étudiées par Legrand et Juchault [7]. Ces auteurs ont décrit : dans le Ve segment thoracique des mâles, un filament cellulaire s'insérant sur la vésicule séminale du côté externe, et au niveau du VIe péréionite un amas cellulaire également accolé à la vésicule séminale. Ils ont justifié l'homologation de ces deux amas à des glandes androgènes par la méthode des greffes. Dans le VIIe péréionite, accolé au canal déférent du côté externe, nous avons également trouvé un amas cellulaire, lenticulaire, absolument semblable à une glande androgène. *Sphæroma serratum* Fabricius paraît donc présenter trois amas androgènes par gonade : un, allongé, situé dans le Ve segment thoracique et deux, lenticulaires, situés respectivement dans les VIe et VIIe péréionites.

Comme pour *Idotea baltica basteri* Audouin, nous avons examiné, à l'aide de coupes sériées, plusieurs individus femelles de cette espèce. Nous avons toujours retrouvé, chez ces derniers, des organes identiques (tant au point de vue de la morphologie qu'au point de vue de la situation anatomique), aux glandes androgènes des segments VI et VII des mâles.

Il semble donc que nous puissions chez *Sphæroma serratum* Fabricius, envisager deux cas distincts :

— Les masses androgènes des VIe et VIIe segments thoraciques assument chez les mâles et d'une manière synchrone deux fonctions essentielles : androgène et globuligène. On retrouve en effet des amas cellulaires identiques chez les femelles. Chez ces dernières ils ne paraissent, *a priori*, assumer qu'une fonction globuligène.

— Le filament androgène du Ve segment est d'après Legrand et Juchault l'équivalent de l'oviducte des femelles qui évolue précocement chez les mâles dans le sens endocrine. Nous pensons donc, *a priori*, que cet amas n'assume essentiellement qu'une fonction androgène, chez les mâles. S'il existe dans cet organe une fonction secondaire globuligène (hypothèse que nous ne pouvons justifier à l'heure actuelle), elle ne peut s'expliquer qu'en considérant qu'il s'agit là uniquement d'un moyen de propagation de l'hormone mâle.

Nous retrouvons donc ici des résultats pratiquement analogues à ceux obtenus chez les *Cymothoidæ* et les *Idoteidæ*.

— *En conclusion*, chez les Isopodes marins, libres ou parasites (et il en est probablement de même chez tous les Isopodes), les glandes androgènes peuvent, généralement, assumer synchroniquement deux fonctions essentielles androgène et globuligène. Ces faits ont pu être vérifiés, à l'heure actuelle, pour les amas androgènes des segments thoraciques VI et VII ([8]). Il reste cependant à déterminer si les amas cellulaires présents chez les femelles et identiques aux glandes androgènes des mâles, assument uniquement une fonction globuligène.

D'autres tissus androgènes pourraient ne pas avoir les mêmes propriétés. C'est, en particulier, le cas pour le filament cellulaire, présent dans le Ve péréionite des Sphæromiens. Il est en effet admis qu'il s'agit là de l'équivalent endocrine de l'oviducte des femelles. Il est donc normal d'admettre que chez les mâles cet amas cellulaire est essentiellement androgène. Il n'est pas exclu cependant que ce tissu androgène ne puisse également assumer une fonction secondaire globuligène, qui pourrait d'ailleurs être considérée comme moyen de propagation de l'hormone mâle. (Il resterait à vérifier cette hypothèse.)

(*) Séance du 17 février 1964.
([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534.
([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 6, 1961, p. 1360.
([3]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1518.
([4]) *Bull. Inst. Océan. Monaco* (sous presse).
([5]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5989.
([6]) *Arch. zool. exp. et gén.*, 7, 1907, p. 1-67.
([7]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.
([8]) Il s'agit là d'ailleurs de la localisation la plus répandue chez les Isopodes.

(*Laboratoire du S. P. C. N. Biologie animale,
Faculté des Sciences de Montpellier
et Station Zoologique de Sète.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Activité radioprotectrice des composés hétérocycliques azotés.* Note (*) de M. **Renaud Rinaldi** et Mlle **Yvette Bernard**, transmise par M. Louis Néel.

Poursuivant notre expérimentation sur les propriétés radioprotectrices éventuelles de composés hétérocycliques azotés, après l'étude du noyau imidazole [(1), (2)], nous avons éprouvé quelques dérivés de ce noyau ainsi que d'autres composés hétérocycliques azotés. De plus, pour préciser certains points pouvant apporter des renseignements sur le mécanisme d'action des radioprotecteurs, nous avons entrepris de déterminer pour chacun de ces produits, d'une part leur effet hypothermisant chez la Souris, d'autre part leur activité radioprotectrice *in vitro* vis-à-vis d'une solution d'hémine.

Matériel et technique. — Dans la nouvelle série d'expériences que nous présentons, 15 nouveaux produits ont été éprouvés (tableau I) en utilisant pour la mise en évidence rapide de l'activité protectrice des composés étudiés, la réduction de la mortalité chez des souris soumises à une dose léthale de rayons X. Le matériel et les méthodes utilisés sont ceux décrits précédemment [(1), (2)].

Résultats :

Tableau I.

Produits étudiés.	Toxicité DL_{50} (mg/g).	Protection *in vivo*. Dose (mg/g).	Survie (%).
2-mercapto-imidazole	1,87	1,0	0
2-méthyl-imidazole	0,70	0,35	0
Acide imidazole 4-carboxylique	1,65	0,50	0
4-hydroxy-méthyl-imidazole	2,02	1,0	0
2-benzyl-imidazoline	0,16	0,08	0
Pyrrole	0,098	0,05	0
Pyrazole	1,40	0,75	0
Triazole	1,42	0,75	0
Pyrimidine	3,31	1,50	0
Pyridine	0,95	0,45	15
Pyrazine	2,73	1,40	0
Pyridazine	2,65	1,30	0
Pipérazine	1,90	0,80	0
Purine	1,10	0,50	0
Benzimidazole	0,52	0,35	90

Il ressort nettement des résultats obtenus (tableau I) :

a. que les dérivés de l'imidazole ne sont pas radioprotecteurs; les différentes doses utilisées pour chacun de ces produits n'ont pas permis d'obtenir de survie à 30 jours;

b. qu'en ce qui concerne les noyaux hétérocycliques azotés, seul le benzimidazole donne des résultats intéressants. En effet, dans ce cas, on obtient 90 % de survie 30 jours après une irradiation mortelle. Dans le but de préciser les conditions optimales de l'activité de ce composé, nous avons donc déterminé la protection obtenue chez les animaux en fonction :

— de la dose de benzimidazole;

— du temps séparant l'injection de l'irradiation;

— de la dose de rayons X administrée.

TABLEAU II.

Dose de benzimidazole injectée (mg/g).	Temps séparant l'injection de l'irradiation (mn).	Dose de rayons X (R).	Pourcentage de survie à 30 jours.
0,15	5	660	70
0,25	5	660	95
0,35	5	660	100
0,25	5	700	90
0,25	30	700	75
0,25	60	700	45
0,25	Injection après irradiation	700	0
0,25	5	625	100
0,25	5	660	95
0,25	5	700	90
0,25	5	800	35
0,25	5	900	10

Il apparaît (tableau II) que la protection augmente avec la dose de produit injecté, et diminue au fur et à mesure que l'intervalle de temps entre l'injection et l'irradiation est plus long. Le tracé des droites de régression des probits de mortalité à 30 jours en fonction du logarithme de l'exposition aux rayons X ([3]) montre que le facteur de réduction de dose pour la dose léthale moyenne (DL_{50}) est de 1,33.

L'étude de l'hypothermie [([4]), ([5])] provoquée par les 15 composés de cette série, montre que pour la plupart de ces corps l'abaissement de température est de l'ordre de 2 à 3°C et se produit dans les 30 mn qui suivent l'injection. On notera cependant l'hypothermie importante provoquée par la pyridine (— 7,5°C) et le benzimidazole (— 8°C après 60 mn). Ce dernier produit, qui est le seul composé radioprotecteur intéressant de la série, est aussi le plus hypothermisant. Toutefois, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la valeur de cette hypothermie et le degré de radioprotection. En effet, lorsque l'hypothermie devient maximale, soit 60 mn après l'injection, la protection a déjà diminué de moitié. De plus, la pyridine, très hypothermisante, ne paraît pas être un bon radioprotecteur.

L'étude de l'activité radioprotectrice *in vitro* de ces composés vis-à-vis d'une solution d'hémine irradiée a montré que la dégradation de l'hémine

est moins importante lorsque l'irradiation a lieu en présence de ces composés. Cependant les composés les plus protecteurs : le pyrazole et la pipérazine se sont révélés inactifs *in vivo*.

Conclusion. — L'étude des propriétés radioprotectrices de 15 composés dérivés de l'imidazole ou appartenant à la série des hétérocycles azotés nous a permis de mettre en évidence une substance douée d'un pouvoir protecteur important : le benzimidazole, qui permet la survie de 90 % des animaux irradiés à doses mortelles.

De plus, bien que son action soit maximale si l'injection est faite 5 mn avant l'irradiation, il faut remarquer qu'administré une heure avant l'exposition, le benzimidazole protège encore 45 % des animaux. Le facteur de réduction de dose est de 1,33 si l'on considère l'irradiation provoquant la mortalité de 50 % des animaux témoins et protégés.

Malgré l'hypothermie importante provoquée par le benzimidazole, il ne semble pas, en ce qui concerne nos composés, qu'on puisse établir de corrélation entre ce facteur et l'activité radioprotectrice, de même qu'entre la protection *in vivo* et *in vitro*.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) R. Rinaldi et Y. Bernard, *Étude de l'activité radioprotectrice du noyau imidazole et de quelques-uns de ses dérivés (Troisième Congrès International d'Hygiène et de Médecine préventive*, Vienne, 27-30 mai 1962; Rapport C. E. A. nº 2207).

(2) R. Rinaldi et Y. Bernard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4217.

(3) D. J. Mewissen, *Radiolésions, radiocancers et radioprotection chimique*, Maloine, Paris, 1961.

(4) S. Hornsey, *The protective effect of the reduction of the body temperature on adult and young mice after whole body irradiation. Advances in Radiobiology*, Oliver and Boyd, 1957.

(5) S. Lieber-Hutter et Z. M. Bacq, *Arch. Int. Phys. Bioch.*, 66, nº 3, 1958, p. 469.

(*Laboratoire de Radiobiologie,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Action de la température sur le marquage des cellules HeLa cultivées* in vitro *en présence de thymidine tritiée.* Note (*) de MM. **Abdel Missih Girgis** et **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après incubation dans la thymidine tritiée, à des températures inférieures à 37° (4 et 15°), la présence de produits radioactifs au sein de cellules HeLa a été observée en l'absence de toute mitose. Ces produits radioactifs dont le taux augmente en fonction du temps diffèrent par leur localisation et leur labilité de ceux qui sont observés dans les conditions physiologiques normales de température, à 37°.

Les résultats de nos essais antérieurs [(1), (2)] tendent à mettre en question la spécificité de la thymidine tritiée en tant que précurseur de l'acide désoxyribonucléique [(3), (4), (5)].

Pour tenter d'éclairer la nature de cette incorporation nous avons étudié le rapport existant entre l'incorporation de la thymidine tritiée (telle que l'autoradiographie la révèle) et la synthèse du DNA. On sait (6) que des cultures de cellules qui croissent activement à 37° n'entrent plus en mitose après avoir été soumises à des températures plus basses pendant quelques heures.

Utilisant cette action du froid sur la division cellulaire et par conséquent sur la synthèse du DNA, nous avons soumis nos cultures cellulaires à diverses températures inférieures à 37° (4 et 15°) et nous avons étudié dans ces conditions le taux d'incorporation de la thymidine ^{3}H et sa répartition au sein de la cellule. Nous avons également recherché le degré de stabilité de cette incorporation, en étudiant aux diverses températures l'action de quelques facteurs physiques et chimiques (hydrolyse acide prolongée, lavages répétés, variation de pH) sur le taux de radioactivité des produits incorporés.

Matériel et technique. — Le matériel et les techniques sont les mêmes que ceux qui ont été employés et décrits dans nos travaux antérieurs [(1), (2)], à savoir : thymidine ^{3}H Schwartz d'activité spécifique 1,9 Ci/mM utilisée à une radioactivité finale de 1 μCi/ml; cellules HeLa entretenues régulièrement au laboratoire (7). Afin d'éliminer toute radioactivité non incorporée, les cultures cellulaires ont subi trois lavages avec une solution de Hanks contenant de la thymidine ordinaire à une concentration 2 000 fois plus élevée que celle du milieu radioactif. La mesure directe de la radioactivité a été faite en utilisant le compteur à scintillation en milieu liquide (compteur Packard) selon la technique décrite en collaboration avec P. Fallot et Mme M. Lainé-Böszörmenyi [(2), (8)].

La localisation de la radioactivité dans les structures cellulaires a été réalisée par autoradiographie en utilisant l'émulsion (Ilford K_5) (9).

Résultats. — Les cultures cellulaires HeLa maintenues à 4° pendant 18 h sont mises en contact avec la thymidine tritiée portée à 4° et ensuite divisées en trois lots, l'un demeurant à 4°, l'autre porté à 15° et le troisième, à 37°. Dans les trois lots la radioactivité, qu'elle soit mesurée au compteur à scintillation en milieu liquide (*cf.* tableau) ou décelée par autoradiographie, apparaît dès les premières 30 mn. Elle augmente régulièrement en fonction du temps.

Incorporation de produits radioactifs en fonction du temps dans des cellules HeLa soumises à 4, 15 et 37°.

La radioactivité des cultures cellulaires, mesurée par le compteur à scintillation en milieu liquide, est exprimée par le nombre d'impulsions par minute et par préparation, bruit de fond non déduit (*).

Temps d'incubation en milieu radioactif (h).	à 4°.	à 15°.	à 37°.
1/2	2 670 ou 2 377 ou 3 280	1 307 ou 1 012 ou 1 434	2 896 ou 3 030 ou 3 491
1	4 860 ou 6 121 ou 4 399	2 784 ou 2 516 ou 3 217	4 946 ou 5 303 ou 6 642
3	7 556 ou 7 778 ou 8 630	10 280 ou 9 621 ou 10 564	20 669 ou 38 353 ou 30 041
6	10 099 ou 11 674 ou 9 945	20 408 ou 12 204 ou 16 648	80 588 ou 89 073 ou 131 159
24	29 595 ou 32 866 ou 34 618	38 671 ou 44 298 ou 43 393	319 054 ou 281 473 ou 276 548

Cultures cellulaires témoins incubées dans un milieu non radioactif : nombre moyen d'impulsions : 25.
Bruit de fond mesuré avant et après l'expérience : 28 — 25.

(*) Mesures effectuées dans le service de Biophysique du Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique à Saclay.

A titre de témoin des cultures cellulaires ont été fixées avec l'alcool acétique, ramenées à l'eau et mises en contact avec le milieu de culture radioactif pendant 24 h.

Les conditions de température ont été les mêmes pour les cellules vivantes et pour les cellules fixées. Il n'a été décelé aucune trace de radioactivité dans les lots de cellules fixées maintenus à 4 et à 15°; à 37° le taux de radioactivité était égal à trois fois le bruit de fond.

Topographie de la radioactivité dans les cellules HeLa selon les conditions de température. — A 4°, l'autoradiographie a montré que l'isotope radioactif se trouve uniquement au niveau du noyau, quel que soit le temps d'incubation. A 15°, la radioactivité est au début exclusivement nucléaire, puis à la 6e heure elle est nucléaire et cytoplasmique. A 37°, la radioactivité est tout d'abord localisée au niveau du noyau. Elle n'est manifeste dans le cytoplasme qu'à la 3e heure, alors que dans les cultures cellulaires incubées dès le départ à 37° [(1), (2)] la radioactivité devenait cytoplasmique dès la 60e minute.

Stabilité respective de la radioactivité cellulaire selon les conditions de température. — A 4°, l'action de l'hydrolyse prolongée (HCl N à 60°) pendant 60 mn enlève complètement les produits radioactifs cellulaires. Après lavages répétés avec séjour prolongé dans les alcools et l'eau pendant 48 h, ces cellules perdent environ 70 à 80 % de leur radioactivité. Après un séjour de 2 h, soit dans l'acide trichloracétique à 5 %, soit dans le tampon Véronal sodique de Michaelis à pH de 9,16, à la température de laboratoire, nous avons constaté une perte de radioactivité de 90 % environ. Évidemment, l'une des causes de cette perte peut être attribuée à la perte des cellules elles-mêmes qui se détachent des lamelles, mais l'examen microscopique a montré que cette perte de cellules est minime et l'examen des divers liquides de lavage après centrifugation a montré l'existence de produits radioactifs solubles. A 15°, 4 % environ de la radioactivité mesurable au compteur persistent à l'hydrolyse acide prolongée (HCl N à 60°) pendant 60 mn. Après un séjour de 2 h, soit dans l'acide trichloracétique à 5 %, soit dans le tampon Véronal sodique de Michaelis pH à 9,16, nous avons constaté une perte de radioactivité d'environ 30 % et l'examen des divers liquides de lavage après centrifugation a montré l'existence de produits radioactifs solubles. A 37°, l'action de l'hydrolyse acide est plus importante que dans les cellules cultivées et incubées dès le départ à 37°C [(1), (2)]; la radioactivité persistante est d'environ 6 % au lieu de 12 à 14 %. Les séjours de 2 h, soit dans l'acide trichloracétique à 5 %, soit dans le tampon Véronal sodique de Michaelis à pH de 9,16 enlèvent environ 30 % de la radioactivité cellulaire. Les lavages dans les alcools et l'eau pendant 24 h enlèvent environ 20 % de radioactivité. Dans tous ces cas on retrouve dans les divers liquides de lavage des produits radioactifs solubles. Notons que dans nos essais antérieurs [(1), (2)] à la température constante de 37°, la radioactivité dans les liquides de lavage était à peine égale à deux fois le bruit de fond. De plus, dans les conditions physiologiques normales, un séjour de 2 h, soit dans l'acide trichloracétique, soit dans le tampon Véronal sodique de Michaelis à pH de 9,16 produit une perte d'environ 15 à 20 % de radioactivité.

Discussion. — Dans les expériences à 4°, le comportement des produits radioactifs est totalement différent de celui que nous avons observé sur le même matériel à température physiologique lors de nos précédents travaux [(1), (2)]; en effet, la radioactivité reste exclusivement nucléaire contrairement à ce qui se passe dans les cultures réalisées dans des conditions de température normales. D'autre part, cette radioactivité présente une labilité beaucoup plus grande; ce qui conduit à se demander si la nature de l'incorporation est la même selon que l'incubation des cultures cellulaires en présence de thymidine tritiée est faite à 4° ou à la température physiologique pendant toute la durée de l'expérience. D'autre part, l'intensité des images autoradiographiques, même après un temps d'expo-

sition important, reste discrète. Elles n'atteignent jamais l'aspect d'images prophasiques au cours desquelles se produit le doublement du DNA. Nos résultats confirment donc l'opinion selon laquelle des cultures cellulaires soumises à des températures basses n'entrent plus en mitose [6]. Comment expliquer alors la présence des produits radioactifs dans les cellules ? Sans exclure la possibilité pour la cellule de synthétiser le DNA sans avoir engagé les processus mitotiques, on peut se demander s'il ne s'agit pas plutôt d'un phénomène physicochimique d'adsorption, hypothèse que vient appuyer la labilité des produits radioactifs cellulaires vis-à-vis du pH. S'il en était ainsi, cette adsorption nécessiterait toutefois la présence de structures vivantes étant donné que les cellules tuées par l'alcool acétique et mises en contact avec la thymidine ^3H ne retiennent pour ainsi dire aucune radioactivité.

Une autre hypothèse peut être également envisagée selon laquelle les produits radioactifs apparaissant à 4°C correspondraient non pas à la synthèse du DNA, mais à d'autres métabolismes cellulaires dans lesquels interviendraient des produits radioactifs résultant, soit de l'autodécomposition de la thymidine tritiée [(10), (11), (12), (13)], soit de la scission de la molécule de thymidine, en base et sucre, le marquage de la portion désoxyribose restant malgré tout possible [(13), (14)].

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) A. Girgis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2037.
(2) A. Girgis et J. Vieuchange, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 29.
(3) J. H. Taylor, P. S. Woods et W. Hughes, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 122.
(4) W. G. Verly, H. Firket et G. Hunebelle, 2e *Conf. intern. : Sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 10, 1958, p. 181.
(5) W. G. Verly et G. Hunebelle, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 66, 1957, p. 640.
(6) M. Chèvremont, R. Bassleer et E. Baeckeland, *Arch. Biol. Belge*, 72, 1961, p. 501.
(7) Les cultures cellulaires ont été préparées avec l'aide technique de Mlle De Lalun et de Mme J. Gruest.
(8) P. Fallot, A. Girgis, M. Lainé-Böszörmenyi et J. Vieuchange (sous presse).
(9) J. Loiseleur, *Techniques de laboratoire*, 3e édit., 11, Masson et Cie, Paris, chap. VIII, p. 545, par F. Zajdela.
(10) S. Apelgot et B. Ekert, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 505.
(11) S. Apelgot et R. Latarjet, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 40.
(12) R. Latarjet, B. Ekert, S. Apelgot et N. Rebeyrotte, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 1046.
(13) E. A. Evans et F. G. Stanford, *Nature*, G. B., 199, 1963, p. 762.
(14) D. G. Crowter, E. A. Evans et R. W. Lambert, *Chem. and Industry*, G. B., 28, 1960, p. 899.

(*Centre National de la Recherche Scientifique,
et Institut Pasteur, Paris.*)

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Détection cytochimique, au moyen d'actinomycine radioactive, de l'acide désoxyribonucléique* (DNA) *cytoplasmique des œufs de Batraciens* ([1]). Note (*) de M. **Jean Brachet** et Mme **Adrienne Ficq**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

On sait, depuis les recherches de Hoff-Jorgensen et Zeuthen (1952) ([2]), que les œufs vierges de Batraciens contiennent un gros excédent de DNA par rapport aux spermatozoïdes de la même espèce : la teneur en DNA de ces œufs serait suffisante pour leur permettre d'atteindre, sans synthèse nette, le stade blastula (plusieurs milliers de cellules diploïdes). La vésicule germinative des oocytes de Batraciens étant relativement pauvre en DNA [Hoff-Jørgensen et Zeuthen, 1952; Izawa et coll., 1963 ([3])], la « réserve » de DNA ne peut se trouver que dans le cytoplasme. Nos propres recherches [Baltus et Brachet, 1962 ([4])] ont, effectivement, montré que les 2/3 du DNA présent dans les œufs vierges de Pleurodèles sont liés à des particules aisément sédimentables (vitellus, pigment) lorsqu'on centrifuge un homogénat de ces œufs. Il s'agit vraisemblablement des plaquettes vitellines : en effet, la possibilité que les grains de pigment contiennent des quantités importantes de DNA a pu être éliminée [Roller, 1963 ([5])].

La présence de DNA dans le cytoplasme des œufs de Batraciens pose de nombreuses questions : rôle génétique éventuel, composition en bases, poids moléculaire, utilisation possible lors de la multiplication des noyaux pendant la segmentation, localisation intracellulaire exacte, etc.

C'est à la dernière de ces questions que nous avons essayé d'apporter une réponse. Des expériences antérieures nous avaient montré que la détection cytochimique du DNA cytoplasmique, dans les œufs de Batraciens, se heurte à des difficultés en raison de son extrême labilité en milieu acide. C'est ce qu'ont montré nos études sur l'incorporation de la thymidine dans le cytoplasme des oocytes [Ficq, 1960 ([6])] et sur la réaction de Feulgen : celle-ci n'est positive, dans le cytoplasme, qu'à condition d'effectuer l'hydrolyse préalable avec de l'HCl 1 N dans l'alcool absolu [Brachet et Quertier, 1963 ([7])]. Cette modification de la réaction de Feulgen doit permettre, en principe, de mieux conserver des DNA de faible poids moléculaire ou unicaténaires. Dans ces conditions particulières, des granules Feulgen-positifs s'observent, à proximité de la vésicule germinative, dans le cytoplasme de gros oocytes de *Triton alpestris*.

Toutefois, le nombre et la taille de ces granules semblent insuffisants pour rendre compte du gros excédent de DNA que le cytoplasme devrait contenir, si l'on se fie aux méthodes biochimiques : il est vraisemblable que l'hydrolyse, même en milieu alcoolique, détruit ou extrait la majeure partie du DNA cytoplasmique.

C'est pourquoi nous avons essayé d'attaquer la question par un autre moyen : on sait que l'actinomycine se combine, énergiquement et spécifiquement au DNA, surtout lorsque celui-ci se trouve sous sa forme en double hélice [Reich et coll., 1962 (8); Harbers et coll., 1963 (9)]. Signalons que ces derniers auteurs, travaillant sur des cellules de tumeurs d'ascites, incubées *in vitro* en présence d'actinomycine ^{14}C, ont observé que la radioactivité se retrouve dans les noyaux de ces cellules. Disposant, grâce au Professeur O. Ciferri, d'une faible quantité d'actinomycine marquée au ^{14}C (radioactivité spécifique : 2,36 C/M), nous avons effectué sur trois espèces différentes de Tritons (*T. pyrrhogaster*, *T. alpestris* et *T. waltlii*) deux types d'expériences : 1° traitement *in vivo*, d'ovaires *intacts* par de l'actinomycine ^{14}C (0,29 C/ml) pendant des temps variant entre 5 et 36 h; 2° traitement *in vitro* de *coupes* d'ovaires, normaux ou centrifugés, par de l'actinomycine ^{14}C (40 μg/ml). Dans les deux cas, les ovaires ont été fixés par congélation-substitution, afin de réduire au minimum la dénaturation du DNA. Les coupes ont été abondamment lavées à l'actinomycine non radioactive et à l'eau, puis soumises à l'autoradiographie [méthode de Ficq, 1959 (10)].

Les résultats des deux séries d'expériences (traitement *in vivo* ou *in vitro* par l'actinomycine ^{14}C) ont été pratiquement identiques : les noyaux des cellules folliculeuses sont fortement radioactifs; dans les oocytes, les traces sont beaucoup moins nombreuses dans la vésicule germinative que dans le cytoplasme.

L'examen des ovaires qui avaient été centrifugés avant d'être fixés a permis de préciser certains points : 1° les nucléoles ne se marquent presque jamais; 2° la radioactivité du suc nucléaire est sensiblement égale à celle des chromosomes plumeux, ce qui concorde avec les analyses récentes de Izawa et coll. (1963); 3° la masse vitelline est beaucoup plus radioactive que l'hyaloplasme; cette observation est en parfait accord avec nos données biochimiques antérieures (Baltus et Brachet, 1962).

La spécificité de la méthode utilisée a, naturellement, été soumise à de nombreux contrôles : la radioactivité disparaît complètement, tant dans les noyaux que dans le cytoplasme des oocytes lorsque les coupes sont soumises à l'action de la désoxyribonucléase (0,1 mg/ml, 1 h à pH 7 et 37°C); elle n'est, par contre, nullement affectée par une digestion à la ribonucléase. Un traitement par les acides trichloracétique et sulfurique [selon la technique du Millon différentiel de Mirsky et coll. 1960 (11)] destiné à éliminer sélectivement les histones, et qui provoque une dénaturation du DNA diminue sensiblement la fixation de l'actinomycine ^{14}C par les coupes. Cette fixation est néanmoins plus élevée quand les molécules de DNA sont dépourvues d'histones. Enfin, l'hydrolyse à chaud, selon Feulgen, qui transforme le DNA en acide apurinique, incapable de se combiner à l'actinomycine, abolit complètement la fixation de l'actinomycine ^{14}C.

En conclusion, il semble bien que la nouvelle méthode cytochimique que nous avons mise au point permette la détection de certaines formes de DNA particulièrement sensibles à l'hydrolyse acide. Dans le cas des oocytes de Batraciens, la majeure partie du DNA cytoplasmique paraît être associée aux plaquettes vitellines. Le fait que ce DNA ne résiste pas à l'hydrolyse acide selon Feulgen, tout en se combinant à l'actinomycine, permet de penser que le DNA cytoplasmique des œufs de Batraciens doit se trouver sous la forme de molécules en double hélice, mais de poids moléculaire relativement faible.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Travail effectué dans le cadre du Contrat Euratom-U. L. B. 016-61-10 ABIB.

(2) E. Hoff-Jørgensen et E. Zeuthen, *Nature*, 169, 1952, p. 245.

(3) M. Izawa, V. G. Allfrey et A. E. Mirsky, *Proc. Nat. Acad. Sc. N. Y.*, 50, 1963, p. 811.

(4) E. Baltus et J. Brachet, *Biochim. Biophys. Acta*, 61, 1962, p. 157.

(5) A. Roller, *Arch. intern. Physiol. Biochim.*, 71, 1963, p. 139.

(6) A. Ficq, *Sympos. on Germ Cells and development*, 1960, p. 121.

(7) J. Brachet et J. Quertier, *Exper. Cell Res.*, 32, 1963, p. 410.

(8) E. Reich, J. H. Goldberg et Rabinovitz, *Nature*, 196, 1962, p. 743.

(9) E. Harbers, W. Müller et R. Backmann, *Biochem. Z.*, 337, 1963, p. 224.

(10) A. Ficq, *The Cell*, I, Ed. J. Brachet et A. Mirsky, Academic Press, New York, 1959.

(11) A. E. Mirsky, A. W. Pollister et H. Ris, cités par L. Lison, *Histochimie et Cytochimie animales*, Gauthier-Villars, Paris, 1960, p. 341.

(*Laboratoire de Morphologie animale de la Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Répression par le phosphate minéral de la synthèse de la phosphatase alcaline* in vitro *par une fraction particulée de* Escherichia coli : *inhibition de la transformation d'un précurseur inactif en enzyme active* (1). Note (*) de MM. **Lyonel Albert Manson**, **Jean Pelmont** et **Bention Nisman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des particules isolées de *E. coli* effectuent la synthèse *in vitro* de la phosphatase alcaline. La synthèse de l'enzyme est inhibée par le phosphate minéral qui bloque l'association des monomères de l'enzyme en dimère actif.

La présence du phosphate minéral dans le milieu inhibe la synthèse de phosphatase alcaline par la souche de type sauvage K 10 d'*E. coli* ($P^+R_1^+R_2^+$). Deux types de mutants ont été isolés à partir de cette souche, l'un ($P^+R_1^-R_2^+$) dont la synthèse de l'enzyme n'est que partiellement inhibée par la présence de phosphate, l'autre ($P^+R_1^+R_2^-$) ne montrant aucune inhibition par le phosphate (2).

A l'aide d'une préparation dérivée de celle que Nisman et Fukuhara ont décrite en 1959 (3), Bishop et coll. ont étudié récemment la synthèse *in vitro* de la phosphatase alcaline en utilisant la souche de type sauvage K 10 (4). Ce type de préparation, appelée P_1, peut être scindé par sonnation en deux constituants, dont l'un s'est montré essentiel pour l'induction *in vitro* de la β-galactosidase (5). La présente Note a pour but de préciser : *a.* les conditions de la formation *in vitro* de la phosphatase alcaline par la fraction P_1 et par les particules qui en sont dérivées par sonnation; *b.* l'inhibition de cette synthèse par l'orthophosphate.

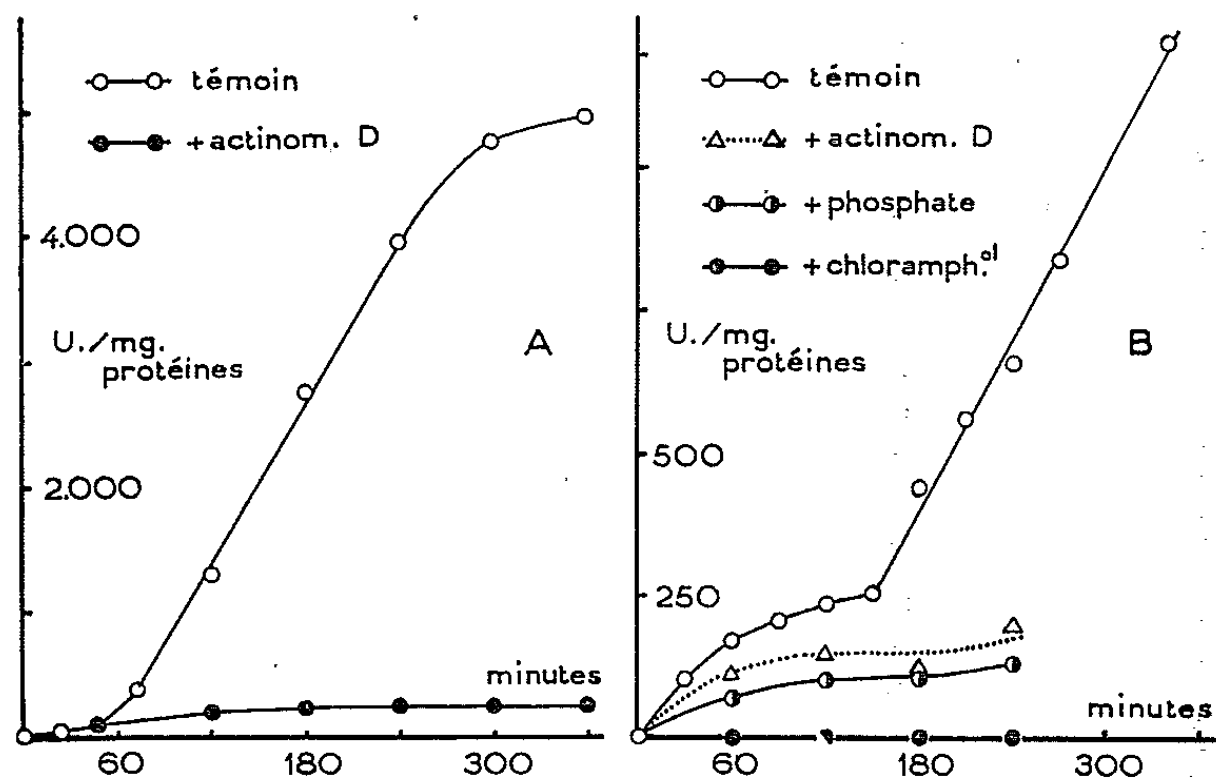
Nous avons utilisé les souches Hfr K 10 de *E. coli* K 12 ($P^+R_1^+R_2^+$) et ses mutants C 2 ($P^+R_1^-R_2^+$) et C 4 ($P^+R_1^+R_2^-$), cultivés en présence de phosphate. La préparation des sphéroplastes de la fraction P_1 et des particules sonnées ont été décrites en détail [(4), (5)]. On effectue les réactions et dosages dans les mêmes conditions que dans (4), la concentration de *p*-nitrophényl-phosphate au cours du test enzymatique étant élevée à 5 mg/ml.

Résultats. — La figure 1 *a* montre que la synthèse par la fraction P_1 débute par une phase de latence, avant de se poursuivre linéairement en fonction du temps pendant 4 h au moins. Bishop et coll. ont déjà rapporté que l'actinomycine D inhibe cette synthèse (4).

La synthèse de phosphatase alcaline dans les particules obtenues après sonnation de la fraction P_1, possède une allure biphasique très nette (*fig.* 1 *b*). Les deux phases de synthèse montrent des sensibilités différentes aux inhibiteurs utilisés. L'actinomycine D n'inhibe nettement que la deuxième. Comme cet antibiotique est un inhibiteur de la RNA-transcriptase, on peut conclure que la deuxième phase correspond à la néoformation de RNA *messager* par la transcriptase présente dans les particules (6). Inversement la partie non inhibée par l'actinomycine serait due à la préexistence dans les

particules d'un RNA messager relativement stable. Le phosphate minéral (2 μM/ml) inhibe fortement les deux phases de la synthèse, alors que le chloramphénicol les supprime totalement.

Le tableau I montre qu'en absence de phosphate rajouté les particules dérivées des trois souches font des quantités appréciables de phosphatase alcaline. Bien que les synthèses effectuées par la souche C 2 (partiellement répressible) et C 4 (non répressible), soient obscurcies par une forte activité de base des particules, les résultats montrent clairement que l'orthophosphate inhibe dans les mêmes proportions la synthèse *in vitro* avec les particules dérivées des trois souches.



Comparaison de la synthèse de la phosphatase alcaline *in vitro* par la fraction P_1(A) et les particules dérivées de la fraction P_1 par sonnation (P. F. E.).
Les conditions utilisées sont celles de Bishop et coll. ([4]).
Résultats exprimés en unités d'enzyme par milligramme de protéines.

TABLEAU I.

Effet de l'orthophosphate sur la synthèse de phosphatase alcaline par les particules (P. F. E.).

Unités d'enzyme par milligramme de protéines après 4 h à 37°.	K 10 ($P^+R_1^+R_2^+$). Activité.	%.	C 2 ($P^+R_1^-R_2^+$). Activité.	%.	C 4 ($P^+R_1^+R_2^-$). Activité.	%.
Témoin (temps zéro)	422 ± 18	-	905 ± 32	-	5620 ± 125	-
Témoin (après incubation)	1078 ± 28	-	1145 ± 35	-	6274 ± 118	-
Augmentation :						
Témoin	656	100	240	100	654	100
+ 1 μM/ml phosph.	326	50	96	40	209	32
+ 2 μM/ml phosph.	138	21	38	16	124	19

Plocke et coll. ont montré que la phosphatase alcaline contient 2 moles de Zn^{++} par mole d'enzyme ([7]). Schlessinger et Levinthal ([8]) ont pu dissocier la molécule à pH 4 en deux monomères inactifs qu'on peut réassocier en

enzyme active par incubation à pH alcalin en présence de Zn^{++}. Nous avons pu confirmer ces observations en utilisant la phosphatase alcaline partiellement purifiée de la souche C 4 : le tableau II montre que l'enzyme dissociée à pH acide peut être réactivée après une incubation en présence de zinc, et que l'orthophosphate réduit fortement cette réactivation. Ce résultat n'est pas de prime abord surprenant vu la haute insolubilité de $Zn_3(PO_4)_2$ dans les mêmes conditions ($Ps = 9,1 . 10^{-33}$).

TABLEAU II.

Effet de l'orthophosphate sur l'activation de la phosphatase alcaline en présence de Zn^{++}.

Enzyme réactivée après 1 h à 37° en tampon Tris pH 8,0.	Unités par milligramme de protéines.	%.
Avant traitement acide	330 ± 6	100
Après traitement acide (30 mn, pH 4,0)	96	29
Incubé sans Zn^{++} (acétate)	127	38
» après addition de de Zn^{++} (1 µmole/ml)	326	99
» » » de phosphate (1 µmole/ml	207	63
» » » de phosphate et Zn^{++} (1 µmole/ml chacun)	225	68

On utilise une préparation partiellement purifiée de phosphatase alcaline de C 4. Le traitement acide est en tampon acétate [8].

Le tableau III montre qu'il n'y a pas d'augmentation d'activité enzymatique à 37° après le blocage de toute synthèse de protéines par le chloramphénicol, même après addition de Zn^{++}. Ceci laisse penser que le zinc présent dans le système était suffisant. Il n'en est pas de même lorsque le chloramphénicol a été ajouté à un système inhibé par le phosphate minéral : une incubation ultérieure en présence de Zn^{++} se traduit dans ce cas par une augmentation appréciable de l'activité enzymatique. On peut donc conclure que l'orthophosphate inhibe la synthèse de l'enzyme en bloquant la formation des dimères actifs.

Ces résultats démontrent que les particules préparées par sonnation de la fraction P_4 sont encore capables d'effectuer par elles-mêmes la synthèse de la phosphatase alacline. C'est en raison de la préorganisation structurale et fonctionnelle de ces particules que nous avons décidé de les nommer provisoirement « particules formatrices d'enzyme » (P. F. E.).

La synthèse de phosphatase alcaline *in vitro* se montre sensible à l'action de l'orthophosphate, indépendamment de la source dont dérivent les particules. L'existence de deux phases de synthèse montre que le RNA informationnel est présent au début de la réaction. En outre il est clair que la synthèse *in vitro* aboutit à la formation des monomères, et que c'est essentiellement l'association des monomères en dimère actif quele phosphate inhibe.

TABLEAU III.

Effet d'une post-incubation en présence de Zn^{++} *sur la phosphatase alcaline synthétisée* in vitro.

A. *Fraction* P_1 :

Post-incubation en tampon Tris 0,5 M, pH 8,0, mercaptoéthanol 10^{-3} M (Ac. Zn 10^{-3} M) chloramphénicol 1 mg/ml.

	Nombre d'unités synthétisées par millilitre de mélange réactionnel.		
	Temps zéro.	Après 4 h à 30°.	Δ.
Témoin post-incubé	78	221	143
Témoin post-incubé avec Zn^{++}	82	234	152
+ 2,0 μmoles phosphate/ml :			
post-incubé	75	139	64
post-incubé avec Zn^{++}	78	172	94

B. *Particules formatrices d'enzyme* (P. F. E.) : Post-incubation comme ci-dessus.

	Nombre d'unités synthétisées par milligramme de protéines totales.		
	Temps zéro.	Après 4 h à 37°.	Δ.
Témoin non post-incubé	583	781	198
Témoin post-incubé	578	781	203
Témoin post-incubé avec Zn^{++}	608	801	193
+ 1,0 μmole phosphate/ml :			
non post-incubé	602	706	104
post-incubé	585	679	94
post-incubé avec Zn^{++}	591	732	141

Chaque résultat est la moyenne d'au moins deux mesures (P_1) ou de huit mesures (P. F. E.). Dans ce dernier cas la déviation standard sur chaque résultat est de ± 17 unités par milligramme de protéines.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Ce travail faisant suite à (4) a bénéficié des mêmes subventions.

(2) A. GAREN et H. ECHOLS, *Proc. Nat. Acad. Sc. (Wash.)*, 48, 1962, p. 1398.
(3) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.
(4) D. H. L. BISHOP, C. ROCHE et B. NISMAN, *Biochem. J.*, 90, 1964, p. 378.
(5) B. NISMAN, J. PELMONT, J. DEMAILLY et A. YAPO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4536.
(6) J. PELMONT, A. YAPO, J. DEMAILLY et B. NISMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 801.
(7) D. J. PLOCKE, C. LEVINTHAL et B. L. VALLÉE, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 373.
(8) M. J. SCHLESSINGER et C. LEVINTHAL, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 1.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C.N.R.S. Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Métabolisme, production et sécrétion (?) du sulfate de corticostérone.* Note (*) de Mlle **Marie-Claire Lebeau** et M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Léon Velluz.

Après injection de sulfate-^{35}S de corticostérone-^{3}H à un homme normal, l'activité spécifique du sulfate de corticostérone urinaire permet de calculer un taux de production quotidien de sulfate de corticostérone de 5,5 mg par la méthode de dilution isotopique. Après administration de corticostérone-^{3}H, l'activité spécifique des sulfates de corticostérone-^{3}H et de 11-déhydrocorticostérone-^{3}H urinaires est beaucoup plus basse que celle de trois tétrahydrodérivés-^{3}H. Ces résultats indiquent une « sécrétion » de sulfate de corticostérone à côté de celle de la corticostérone elle-même. L'excrétion de 2 % de dérivés tétrahydrogénés-^{3}H glucuro-conjugués indique une hydrolyse métabolique d'environ 10 % du sulfate de corticostérone radioactif.

La sécrétion surrénalienne de sulfate de déhydroépiandrostérone [1] et de sulfate de 7-oxo-déhydroépiandrostérone [2] a fait rechercher si les corticostéroïdes eux-mêmes sont, au moins partiellement, sécrétés à l'état d'ester-sulfates. Suggérée par les résultats d'incubation de tissu hépatique [3], la sulfo-conjugaison catabolique de la corticostérone a été démontrée chez l'Homme en isolant le sulfate urinaire après administration de larges doses du stéroïde [4]. De plus du sulfate de corticostérone a été détecté dans les urines après ACTH [5], sans qu'il puisse être précisé s'il s'agit de sulfate formé au cours du catabolisme de la corticostérone ou d'origine surrénalienne directe. La sulfo-conjugaison de la corticostérone par incubation du stéroïde avec du tissu surrénalien tumoral [6] et fœtal [7] a été démontrée.

Dans ce travail, à l'aide de sulfate-^{35}S de corticostérone-^{3}H biosynthétisé *in vitro* [6] et de corticostérone-^{3}H (Tracerlab), la sécrétion de sulfate de corticostérone, sa production à partir de la corticostérone, ainsi que son métabolisme ont été étudiés chez un homme normal de 20 ans.

1. *Injection de sulfate-*^{35}S *de corticostérone-*^{3}H. — Le composé a été synthétisé à l'aide de sulfokinase surrénalienne [6] en incubant d'une part de la corticostérone-1.2-^{3}H (activité spécifique $\sim$ 50 mCi/μmole) et, d'autre part, de la corticostérone en milieu SO_4^{--}-^{35}S, 0,03 M (activité spécifique : 0,5 mCi/μmole). 0,2 μCi de ^{35}S et 2,35 μCi de ^{3}H, soit $\lesssim$ 0,1 μg, ont été injectés par voie intraveineuse après purification sur colonne de célite [système 250 [8]]. Les urines des quatre jours suivants ont été extraites par le mélange éther-alcool [9] et les sulfates séparés des glucuronides sur colonne de florisil [8]. Les sulfates des deux premiers jours, contenant la totalité du ^{35}S excrété, ont été réunis et purifiés par chromatographie de partage sur célite dans le système 250. Un composé élué au 7e volume de rétention et marqué par ^{3}H et ^{35}S a été ensuite purifié par dissolution en milieu sulfate de pyridinium molaire, et extraction chloroformique [10]; d'autres purifications, par réextraction sodique,

nouvelle formation du sel de pyridinium et repassage dans le chloroforme, suivies de chromatographie sur célite dans le système 200 ([8]), ont permis d'isoler un composé (au 4e volume de rétention) dont le rapport $^3H/^{35}S$ était égal au rapport d'injection. Une hydrolyse par une préparation de sulfatase d'*Hélix Pomatia* (L.) ([11]) a été pratiquée suivie d'une extraction par le dichlorométhane. A une partie du composé libéré, on a ajouté de la corticostérone et une chromatographie sur célite dans le système isooctane-acétate d'éthyle-méthanol-eau (8-8-9-1) a indiqué la constance de l'activité spécifique (c. p. m ^3H/D. O. 240 mμ) tout au long du pic; trois cristallisations successives (benzène-triméthylpentane) ont indiqué l'homogénéité radiochimique de la corticostérone-^3H. Approximativement 8 % du sulfate-^{35}S de corticostérone-^3H ont été excrétés sans changement dans les urines des deux jours. Dans les 48 h suivantes, seules des quantités insignifiantes de sulfate(s) radioactif(s) ont été retrouvées. Pour mesurer l'activité spécifique du sulfate de corticostérone-^3H urinaire, le reste de la corticostérone-^3H libérée de son sulfate a été acétylé en milieu pyridine à l'aide de l'anhydride acétique-^{14}C, et l'acétate doublement marqué a été chromatographié itérativement sur colonne de célite et cristallisé après addition d'acétate de corticostérone. L'activité spécifique, compte tenu de l'injection, et en appliquant la formule de dilution isotopique ([12]), indique un taux de production de sulfate de corticostérone de 5,5 mg/jour.

Les glucuronides des quatre jours d'urine ont été réunis; ils étaient tritiés et dépourvus de ^{35}S. Après hydrolyses, les stéroïdes libérés ont été purifiés par chromatographie sur célite et sur papier. Les dérivés tétrahydrogénés ([13]) radioactifs de la corticostérone représentant environ 2 % du tritium injecté ont été séparés et identifiés.

2. *Injection de corticostérone*-^3H. — 12,5 μCi du composé 1.2-^3H (activité spécifique : 50 μCi/mole) ont été injectés par voie intraveineuse, et les urines des trois jours suivants recueillies séparément. Les stéroïdes libres ont été extraits par le dichlorométhane. Les stéroïdes neutres sulfo- et glucuro-conjugués ont été obtenus séparément par solvolyse ([14]) et hydrolyse enzymatique. Les résultats de la chromatographie sur papier (tableau I) indiquent leur élimination très majoritaire dans les pre-

TABLEAU I.

Métabolites urinaires de la corticostérone-^3H (*expérience* II).

(En pourcentage du produit injecté; tr : traces.)

	Jour 1.	Jour 2.	Jour 3.
Glucuronides :			
Tétrahydrocorticostérone	3,1	0,4	tr
5 α-tétrahydrocorticostérone	9,3	0,5	tr
Tétrahydro-11-déhydrocorticostérone	1,4	0,2	tr
Sulfates :			
Corticostérone + tétrahydro-11-déhydrocorticostérone	0,6	tr	–

mières 24 h. L'activité spécifique de la tétrahydrocorticostérone et de la 5 α-tétrahydrocorticostérone glucuro-conjuguées et de la tétrahydro-11-déhydrocorticostérone sulfo-conjuguée a été établie par acétylation d'une partie aliquote des éluats des chromatogrammes du premier jour d'urine avec de l'anhydride acétique-^{14}C étalonné, suivie de purification sur célite par chromatographie de partage des diacétates. Une partie des sulfates a été purifiée sur gel de silice, et les stéroïdes, après acétylation par l'anhydride acétique-^{14}C, ont été chromatographiés sur papier. Les monoacétates de corticostérone et 11-déhydrocorticostérone ont ensuite été chromatographiés sur une colonne de partage, et, après addition d'entraîneurs, une purification supplémentaire a été faite par chromatographie sur papier et les éluats cristallisés. Les activités spécifiques des dérivés tétrahydrogénés indiquent un taux de production de l'ordre de 3 mg pour la corticostérone, confirmant Peterson [15]. Au contraire, à partir des activités spécifiques de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone sulfo-conjuguées on obtient une valeur 100 fois plus élevée environ (tableau II).

TABLEAU II.

Activité spécifique (A. S.) des métabolites urinaires de la corticostérone-^{3}H.

	A. S. (μCi/μmole).	P (*) (mg/jour).
Glucuronides :		
Tétrahydrocorticostérone	1,792	2,4
5 α-tétrahydrocorticostérone	1,821	2,4
Sulfates :		
Tétrahydro-11-déhydrocorticostérone	1,200	3,6
Corticostérone	0,015	288,3
11-déhydrocorticostérone	0,012	376,1

(*) P = taux de « production » = $\frac{\text{activité injectée}}{\text{activité spécifique du métabolite}}$.

3. *Interprétation des résultats.* — Pour tenir compte des résultats de telles expériences, il faut admettre que les composés radioactifs « tracent » réellement les stéroides correspondants endogènes, que l'excrétion urinaire des métabolites radioactifs étudiés est pratiquement totale, et, très spécialement ici, qu'il n'y a pas de perte de tritium des composés Δ^4-3-cétoniques par énolisation au cours du métabolisme (ce qui est improbable, l'aldostérone-1.2-^{3}H étant stable [16] et la corticostérone-1.2-^{3}H ayant été équilibrée en milieu alcalin).

Dans ces conditions le taux de production du sulfate de corticostérone est supérieur au sulfate de corticostérone provenant de la corticostérone; ce dernier =

$$\text{Production de corticostérone} \times \frac{\text{\% d'excrétion de sulfate de corticostérone après injection de corticostérone}}{\text{\% d'excrétion de sulfate de corticostérone après injection de corticostérone sulfate}}.$$

L'explication la plus logique est une *sécrétion* du sulfate en plus de la sécrétion de la corticostérone elle-même.

Enfin les résultats mettent en évidence une hydrolyse *in vivo* de 10 % environ du sulfate de corticostérone en quatre jours, dans la mesure où il est vraisemblable qu'elle constitue la première étape de la production des 2 % de tétrahydrodérivés-^{3}H urinaires provenant du sulfate de corticostérone-^{3}H injecté, alors que la corticostérone-^{3}H elle-même donne lieu à environ 20 % de métabolites réduits-^{3}H.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) E.-E. BAULIEU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1421.
(2) E.-E. BAULIEU, R. EMILIOZZI et C. CORPECHOT, *Experientia*, 17, 1961, p. 110.
(3) J. J. SCHNEIDER et M. L. LEWBART, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(4) J. R. PASQUALINI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2945.
J. R. PASQUALINI et M. F. JAYLE, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 147.
(5) J. R. PASQUALINI, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 277.
(6) M. C. LEBEAU et E.-E. BAULIEU, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 832.
(7) B. WENGLE, *Acta Soc. Medicorum Upsaliensis*, 69, 1964, p. 105.
(8) E.-E. BAULIEU, C. CORPECHOT et R. EMILIOZZI, *Steroids*, 2, 1963, p. 429.
(9) R. W. H. EDWARDS, A. E. KELLIE et A. P. WADE, *Mem. Soc. Endocrinol.*, 2, 1963, p. 53.
(10) J. MAC KENNA et J. K. NORYMBERSKI, *Biochem. J.*, 76, 1960, 1 *x*.
(11) P. JARRIGE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 761.
(12) W. H. PEARLMAN, *Ciba Found. Coll. Endocrinol.*, 11, 1957, p. 233.
(13) E. M. RICHARDSON, J. C. TOUCHSTONE et F. C. DOHAN, *J. Clin. Invest.*, 34, 1955, p. 285.
(14) S. BURSTEIN et S. LIEBERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5235.
(15) R. E. PETERSON et C. E. PIERCE, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 741.
(16) A. KOWARSKI, J. FINKELSTEIN, B. LORAS et C. J. MIGEON, *Steroids*, 3, 1964, p. 95.

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire et la Physiopathologie des Stéroïdes, Institut National d'Hygiène et Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CYTOPATHOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Sur la structure inframicroscopique de la substance fibrohyaline.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, Membre de l'Académie, **André Collet**, **Guy Roussel**, **Jean-Charles Martin** et Mlle **Christiane Reuet** [1].

L'examen de coupes ultraminces de masses fibrohyaline au microscope électronique (biopsies) montre que celles-ci sont essentiellement formées par une matière protéique infiltrante espaçant des fibrilles collagènes primaires demeurées normales. Ce tissu fibrohyalin renferme de rares cellules présentant des aspects inframicroscopiques de sécrétion holocrine. Il est dépourvu de capillaires sanguins.

La transformation hyaline du tissu pulmonaire, désignée depuis Recklinghausen (1883) sous le nom de fibrohyaline, présente dans son histoire pathologique, deux problèmes fondamentaux encore fort discutés. L'un est d'ordre humoral et concerne l'intervention de processus immunologiques dans la formation de cette lésion [2]. L'autre, d'ordre structural, est lié à la constitution même du conjonctif fibrohyalin. Il sera envisagé ici dans l'ordre inframicroscopique.

La transformation fibrohyaline du tissu conjonctif s'observe avec une grande fréquence dans la silicose pulmonaire [3]. La gravité de cette affection est en grande partie déterminée par le développement de masses fibrohyalines qui envahissent le poumon et en perturbent le fonctionnement (silicose pseudotumorale). Ces masses, ressemblant macroscopiquement à du cartilage, ont été étudiées récemment au microscope électronique par dissociation et ombrage [[4], [5], [6]]. Les coupes ultraminces ont été moins souvent utilisées et toujours dans des conditions médiocres de conservation en raison des délais d'autopsie. Les altérations d'autolyse *post mortem* perturbaient les résultats.

Nous avons pu éviter ces inconvénients majeurs en utilisant des pièces d'exérèse chirurgicale de masses fibrohyalines pulmonaires et ganglionnaires. Les pièces recueillies et fixées immédiatement au moment de leur ablation ont permie de réaliser des coupes ultraminces sur des fragments parfaitement fixés. La technique utilisée peut être ainsi résumée : fixation dans le mélange osmié de Palade-Sjöstrand, inclusion dans l'épon ou le méthacrylate de butyle. Les coupes sont colorées soit par PbO selon Karnovsky et Leplus, soit par l'acide phosphotungstique.

Les examens de ces coupes ultraminces ont fourni les résultats suivants [6].

Le tissu fibrohyalin renferme, suivant les points examinés, des fibres de réticuline et des fibrilles primaires de collagène. Celles-ci constituent l'élément fondamental. Elles ont un diamètre variable, allant de 250 à 400 Å environ (après mise en évidence par l'acide phosphotungstique). Leur espacement est très variable. Dans certains points, il peut atteindre 0,5 μ. Ailleurs, les fibrilles sont plus rapprochées et tendent

à former des fibres (fibres de réticuline). Suivant les régions, les fibrilles présentent une certaine orientation, ou bien sont disposées sans ordre apparent.

Dans certaines fibrilles, on peut constater une périodicité transversale voisine de 640 Å. Dans les coupes, on le sait, les fibrilles ne présentent pas les conditions de tension qui favorisent la mise en évidence de la périodicité. Sur des coupes transversales, les fibrilles présentent généralement l'apparence de tubes, bien connue également. Nulle part, on ne constate de dislocations ni de gonflement des fibrilles. Elles paraissent tout à fait normales, hormis leur espacement par une substance particulière d'infiltration. De ce fait, on doit tirer une conclusion importante au point de vue du mécanisme de la formation de la fibrohyaline : elle ne représente pas, comme on l'a admis parfois, le résultat de la dégénérescence des éléments collagènes ([8]).

Entre les fibrilles collagènes plus ou moins espacées, le microscope électronique révèle une substance homogène, vaguement floconneuse, plus dense aux électrons que les fibrilles collagènes, quand celles-ci ne sont pas colorées par l'acide phosphotungstique.

Après coloration par l'oxyde de plomb, cette substance est assez fortement et uniformément teintée, au point que les fibrilles collagènes, non colorées, apparaissent en négatif. Il est difficile de préciser à quelles substances chimiques on doit cette affinité pour l'oxyde de plomb; cette coloration ne possède malheureusement pas encore de valeur histochimique.

Dans ce matériel infiltrant, on ne peut observer aucune structure, même aux plus forts pouvoirs de résolution. Par ailleurs, le microscope électronique n'apporte aucune donnée sur la nature chimique de cette substance infiltrante.

Dans les masses fibrohyalines, on ne voit aucune trace de la présence, actuelle ou passée, de capillaires sanguins. Le fait est connu depuis longtemps ([9]). Il a été rapproché d'une absence semblable dans la substance cartilagineuse.

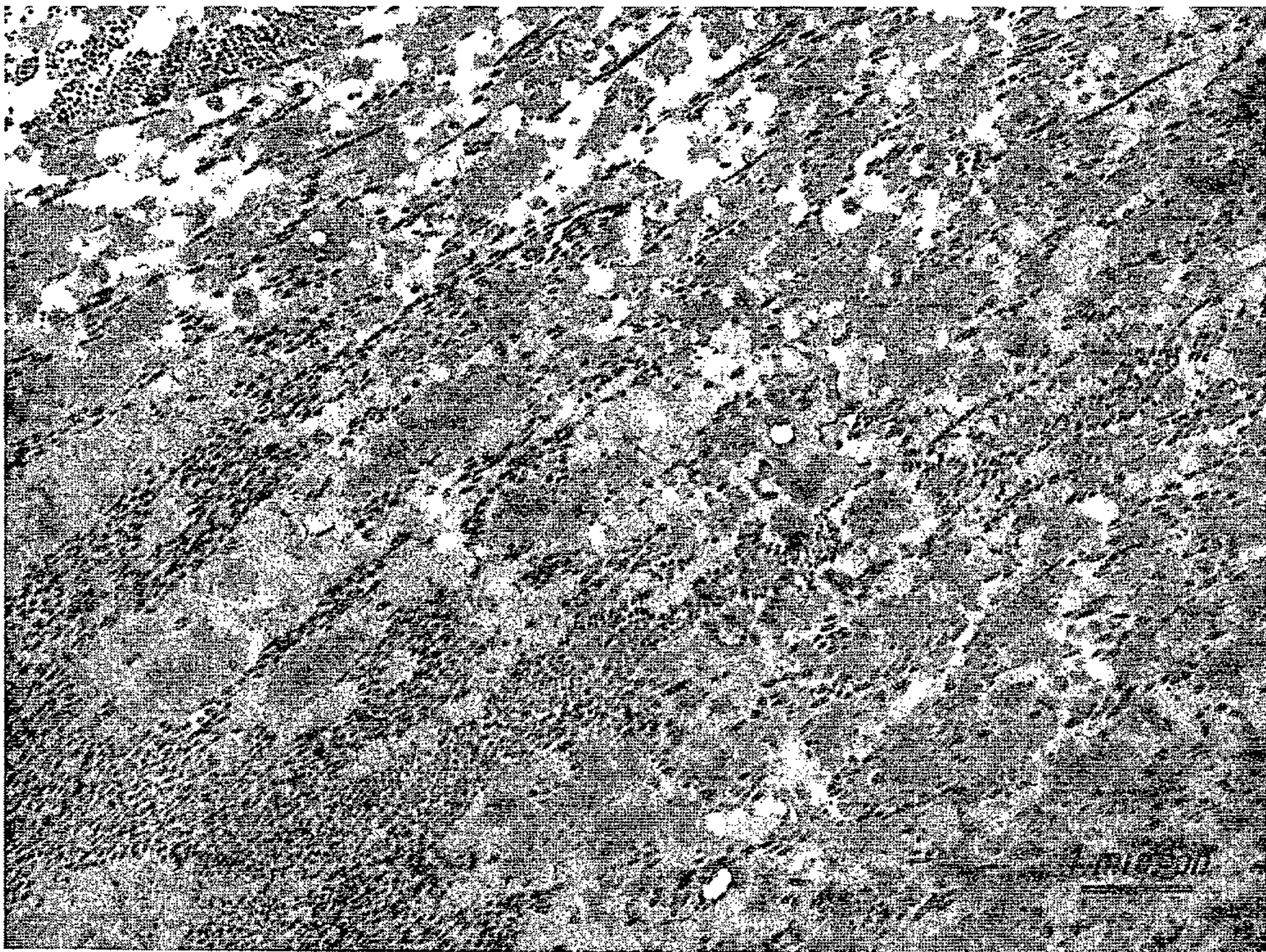
Ce fait négatif est important au point de vue histophysiologique, en ce qui concerne le mécanisme de l'apport de la substance hyaline infiltrante.

Si, comme on l'a précisé ([10]), cette substance est une globuline venue du sang, on doit se demander comment elle est apportée. D'autres aspects morphologiques, constatés antérieurement ([11]), suggèrent fortement l'exis-

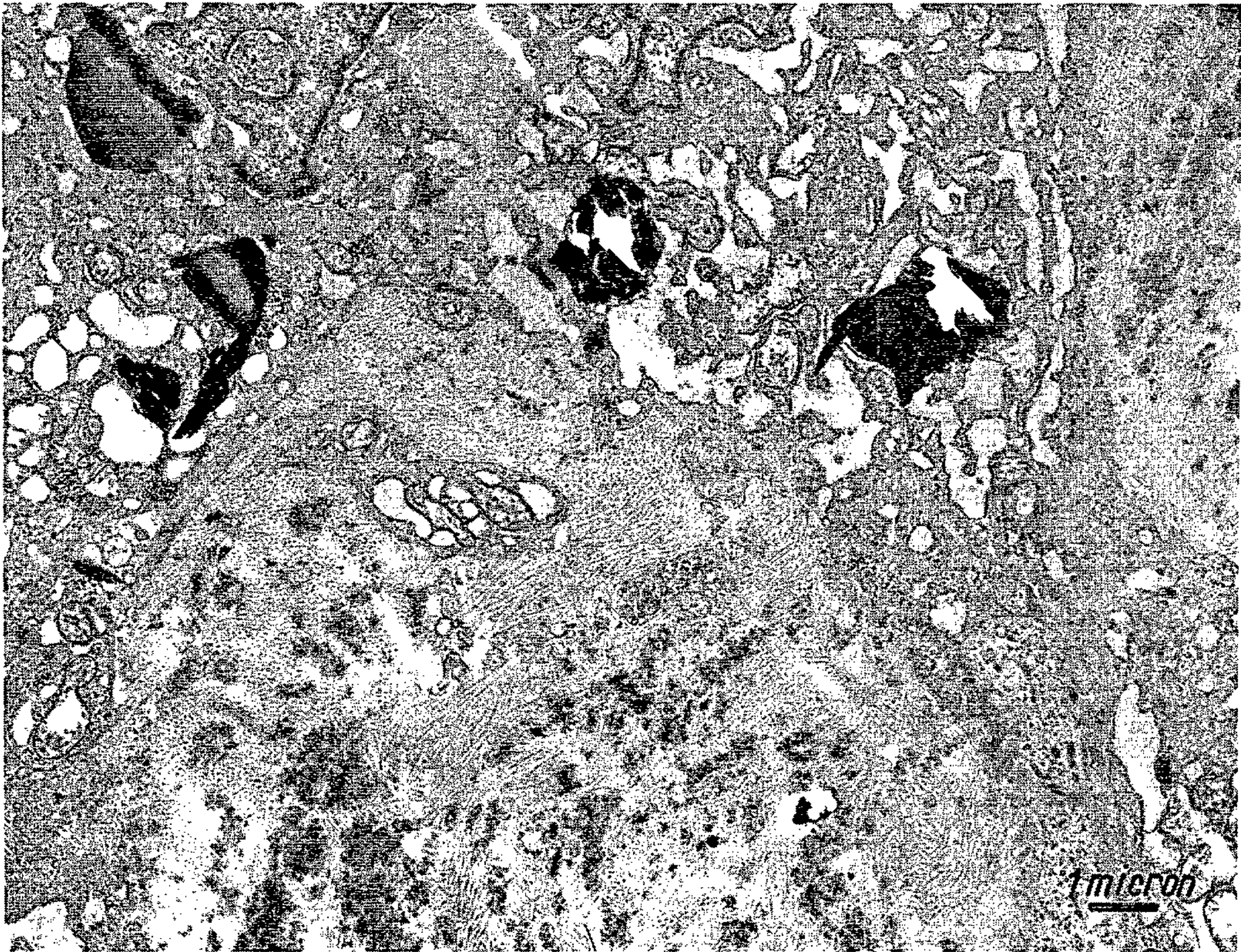
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect le plus habituel de la fibrose hyaline montrant les fibrilles primaires séparées par une substance amorphe dense. Coloration à l'acide phosphotungstique.

Fig. 2. — Début d'hyalinisation avec de petites plages de substance amorphe, colorées par le plomb, disséminées dans un faisceau de fibres collagènes. Deux cellules occupent la partie supérieure du cliché : richesse en sacs ergastoplasmiques dilatés et en mitochondries.



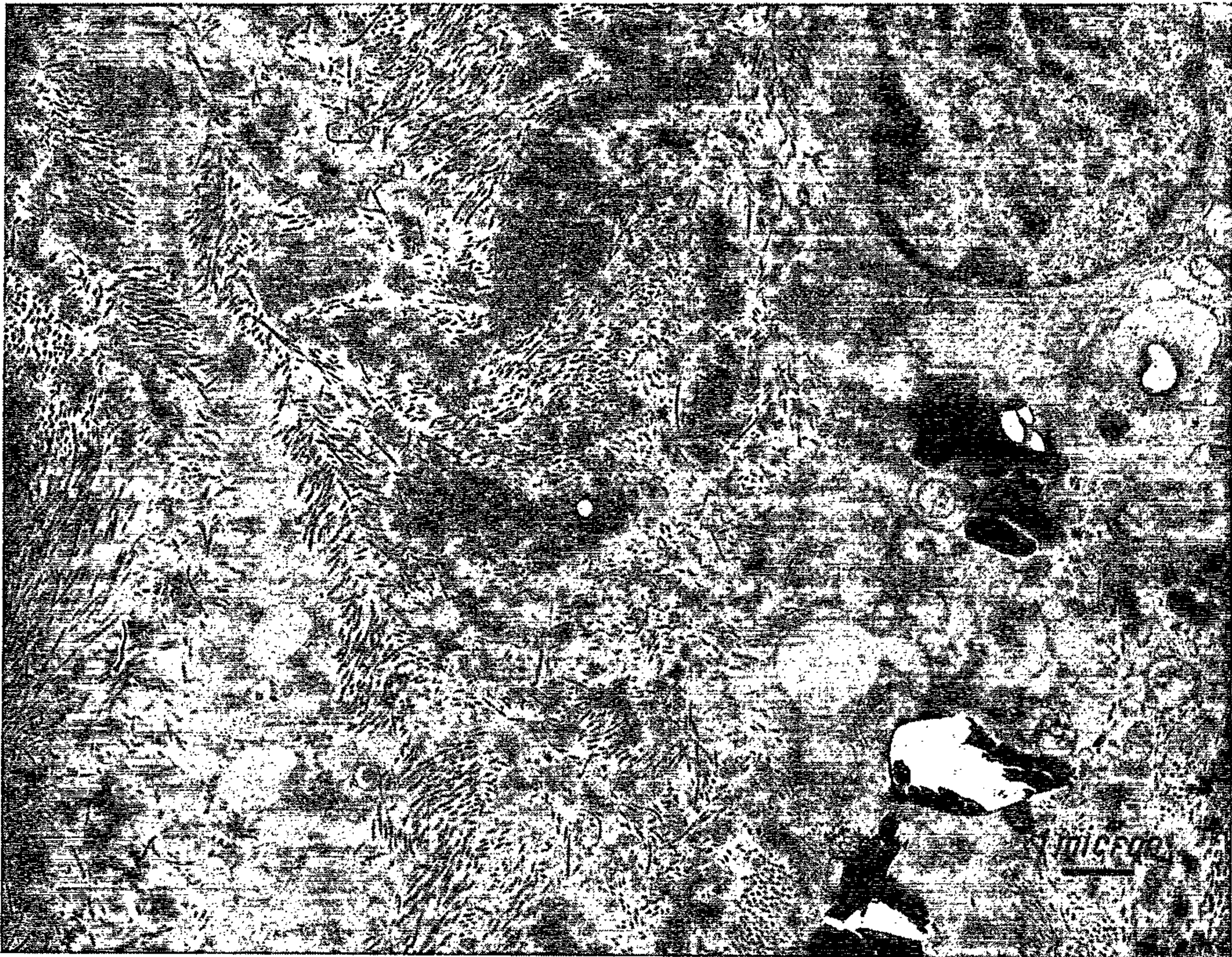
1



2

PLANCHE II.

3



4

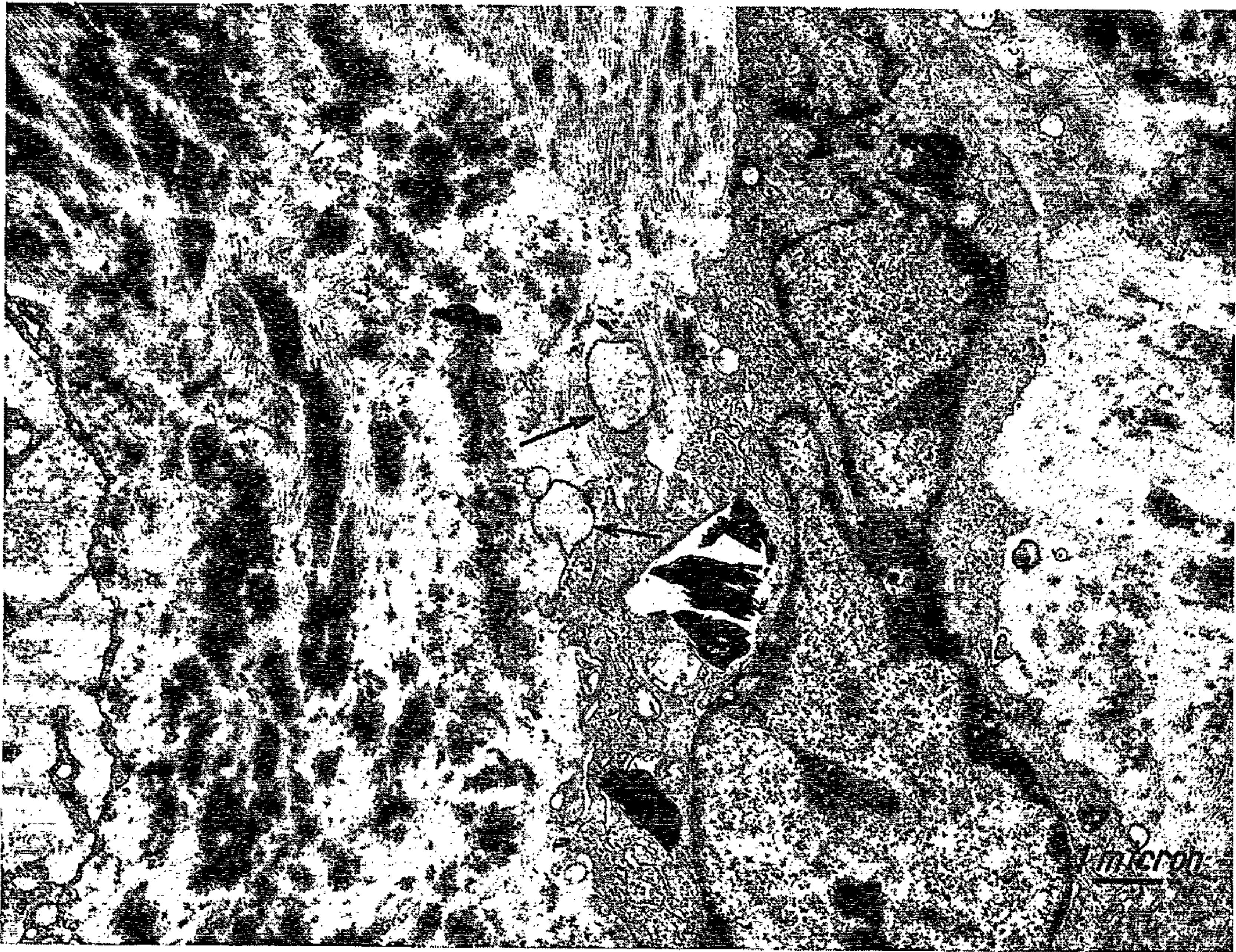


Fig. 3. — Infiltration d'un faisceau de fibrille collagène par de la substance hyaline au contact d'une cellule histiocytaire renfermant des particules minérales. Coloration à l'acide phosphotungstique.

Fig. 4. — Fibrilles collagènes peu infiltrées de substance hyaline entre deux cellules. Présence de sacs ergastoplasmiques extra-cellulaires (flèches) témoins probables d'une sécrétion holocrine. Coloration par le plomb.

tence, dans les masses fibrohyalines, de courants liquides. Ceux-ci seuls peuvent expliquer les images d'entraînement des particules minérales provenant de la désintégration de cellules à poussières. Par contre, la signification de tels courants et leur origine demeurent encore très obscurs.

Un caractère histologique des masses fibrohyalines connu depuis longtemps [12] est la très grande rareté de cellules à leur niveau. Le microscope électronique confirme ce fait en lui apportant des éléments nouveaux. Les rares cellules renfermées dans les masses fibrohyalines sont d'une structure inframicroscopique très spéciale.

Elles ont la forme allongée générale des fibroblastes, avec un gros noyau, souvent nucléolé et un cytoplasme relativement peu abondant et mal limité, le plus souvent à la périphérie. Il renferme une quantité très élevée de mitochondries, globuleuses, relativement volumineuses ($0{,}8 \times 1{,}2\ \mu$ environ), avec un contenu clair et des membranes internes souvent irrégulières ou incomplètes. Elles témoignent de l'activité, présente ou passée, de ces cellules.

Des éléments du reticulum endoplasmique en sacs aplatis avec nombreux ribosomes adhérents, forment un ergastoplasma assez net quoique peu abondant dans l'ensemble. Certains sacs dépourvus de ribosomes forment des transitions avec des vacuoles à contenu clair. La surface de la cellule présente des caractères nets de sécrétion holocrine. Dans la substance d'infiltration, au voisinage des cellules, se trouvent des vacuoles inframicroscopiques, paraissant venir de la cellule. Les images observées ressemblent à celles montrées par les plasmocytes en voie de sécrétion [13].

Sur les deux cas de fibrose hyaline que nous avons pu examiner, l'un présentait des images assez uniformes d'hyalinisation avancée, c'est-à-dire de fibrilles collagènes rares, séparées par une abondante substance interstitielle.

Dans l'autre cas, intéressant une lésion ganglionnaire médiastinale, les images se sont trouvées plus irrégulières. Les unes montrent une hyaline semblable à la précédente, les autres des formes qu'on peut qualifier de début. Dans ces plages, les fibrilles collagènes serrées occupent la majeure partie du champ examiné, constituant des faisceaux irréguliers de fibres. De petites taches denses, colorées par le plomb, parsèment ces faisceaux et démontrent le commencement de l'infiltration des fibrilles collagènes par de la substance hyaline. Les cellules, de mêmes caractères cytologiques que celles précédemment décrites, semblent relativement

plus nombreuses, fréquemment chargées de rares particules minérales qui ne s'observent pas en dehors d'elles.

Tous les intermédiaires s'observent entre ces formes incipiens et l'état d'hyalinisation plus avancée, apportant la preuve qu'il y a bien imprégnation progressive par une substance amorphe d'une fibrose collagène normale.

On ne peut affirmer, à partir de nos observations, s'il se produit une destruction des fibrilles collagènes noyées dans la matière hyaline ou bien une simple raréfaction due à leur espacement progressif.

Ces faits inframicroscopiques suggèrent, évidemment sans le démontrer, qu'une partie des protéines, en particulier des globulines, pourraient peut être provenir des cellules locales. Le nombre élevé de leurs mitochondries, l'abondance de leurs ribosomes, les caractères de leur noyau nucléolé, parlent en faveur de leur activité sécrétoire. Le seul point difficile à expliquer est la rareté de ces éléments.

On ne doit pas dissimuler le caractère hypothétique de ces suggestions. Toutefois, les constatations sur lesquelles elles reposent sont incontestables et méritent d'être retenues. Elles peuvent contribuer à faire comprendre la signification de cette mystérieuse substance fibrohyaline.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Avec la collaboration de Anne-Marie Lemaire.

(2) E. Vigliani et B. Pernis, *Brit. J. Industr. Méd.*, 15, 1958, p. 8.
(3) A. Policard et A. Collet, *Presse Médicale*, 67, 1952, p. 1419.
(4) P. Policard, A. Collet et L. Ralyte, *Presse Médicale*, 60, 1952, p. 1419.
(5) A. Bairati, B. Pernis et G. Frigério, *Boll. Soc. Ital. biol. Sperim.*, 52, 1956, p. 101.
(6) Probst et Ratzenhofer, *Z. Wiss. Mikr.*, 62, 1953, p. 189.
(7) A. Policard, A. Collet, J.-C. Martin et C. Reuet, *Pathologie et Biologie*, 12, 1964, p. 32.
(8) Ratzenhofer et Probst, *Verh. deut. Ges. Path.* 37 *Tag*, Marburg, 1952, p. 247.
(9) E. Müller, *Beitr. Path. Anat.*, 97, 1936, p. 41.
(10) A. Policard et A. Collet, *Presse Médicale*, 74, 1953, p. 503.
(11) B. Pernis, *Med. d. lavoro*, 46, 1955, p. 659.
(12) A. Policard et A. Collet, *Presse Médicale*, 74, 1953, p. 1503.
(13) A. Policard et A. Collet, *Presse Médicale*, 74, 1953, p. 1503.
(14) A. Policard, A. Collet et S. Pregermain, *Zeit. Zellforsch.*, 46, 1957, p. 147.
(15) F. Roulet, *Ergeb. allg. Path.*, 32, 1937, p. 1.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise*
et *de l'Hôpital Cochin, Paris.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE PATHOLOGIQUE. — *Étude comparative du chondriome et du caryotype des cellules* BHK 21/13 *et des cellules cancéreuses* H 54 *qui en proviennent.* Note de MM. **J.-André Thomas, Jean-Pierre Fouquet, Étienne Hollande, Marcel Pouchelet** et Mlle **Danielle Vallet**, présentée par M. Raymond Turpin.

La sous-lignée BHK 21/13, à laquelle est associé un virus qui dans certaines conditions expérimentales est produit abondamment dans les cellules, provoque de gros cancers à évolution aiguë, après inoculation dans la cavité péritonéale du Hamster syrien; une souche de cellules cancéreuses H 54 a été isolée à partir d'un tel cancer; des relations ultrastructurales entre chondriome et stades de la virogenèse ont été établies dans la sous-lignée BHK 21/13, dans les cancers solides du Hamster par elle provoqués, enfin dans les cultures de retour H 54 : à ces trois stades, une dégénérescence élective du chondriome a été constatée [(1), (2)]. La présente Note a pour objet l'étude cytophysiologique de l'évolution et de la dégénérescence du chondriome, en rapport avec l'infection virale, ainsi que l'analyse comparative des caryotypes dans la sous-lignée inductrice et dans la souche induite. Les observations sont faites, dès le premier jour, sur des passages en tube à lamelle, en milieu de Eagle modifié, avec 10 % de sérum de Veau.

1. *Chondriome.* — Des techniques générales (méthanol acétique ou sublimé alcoolique et hémalun-éosine) mettent globalement en évidence les stades d'apparition précoce et d'évolution de grosses enclaves cytoplasmiques juxtanucléaires. Celles-ci, ainsi que l'a révélé l'analyse au microscope électronique, sont constituées par des dégénérats mitochondriaux et des plages virales : or, elles sont électivement décelées par les techniques du chondriome (fixation au liquide de Helly suivie de post-chromatisation et coloration selon Altmann-vert lumière); les stades observés traduisent, en les généralisant, les altérations des ultrastrutures (2).

Dans les deux souches, c'est à partir du chondriome que se constituent les enclaves (*pl.* I et II, *flèches*). Les cellules d'aspect général encore normal présentent près du noyau et dans divers territoires de l'endoplasme des mitochondries qui se distinguent par leur taille volumineuse et l'intensité de leur coloration (*fig.* 1); celles-ci, encore disséminées, peuvent s'insinuer dans des incisures du noyau (*fig.* 12, *flèches intranucléaires*), comme il a été vu en microscopie électronique [(2), *fig.* 16]. Ces chondriosomes transformés sont groupés autour du noyau en amas dégénératifs denses de diverses tailles (*fig.* 5, 8, 9 et 10). Finalement, de grosses enclaves sont édifiées, à un ou deux pôles, ou tout autour du noyau; elles sont électivement colorées par la technique de Altmann, soit intensément, soit faiblement, lorsque la dégénérescence est avancée, l'agrégation mitochondriale étant encore

perceptible ou non (*série des figures*), souvent en partie sous forme filamenteuse (*fig.* 2, 3, 5, 7 et 13). De petites enclaves s'observent aussi dans l'exoplasme et dans les prolongements cytoplasmiques, masses arrondies ou irrégulières ou filaments épais ondulés (*fig.* 3, 4, 9 et 11, *flèches pointillées*); leur position excentrique conduit à envisager la possibilité d'un essaimage (*voir* aussi *fig.* 13), d'autant plus que certaines images (*fig.* 6, *flèches doubles*) montrent des chondriocontes qui semblent sortir du cytoplasme.

Dans la sous-lignée BHK 21/13, comme dans la souche H 54, après coloration post-vitale au vert Janus B (1/5 000 en tampon PBS), les chondriosomes de forme normale sont colorés en vert, dans les conditions habituelles. Par contre, si les petites enclaves sont encore colorables en vert, les grosses ne le sont jamais. En outre, la réduction du colorant en diéthylsafranine rouge s'observe beaucoup plus rapidement sur les petites enclaves que sur les chondriosomes normaux.

Nous avons étudié par les méthodes cytochimiques trois étapes enzymatiques du cycle de Krebs : isocitricodéshydrogénase, succinodéshydrogénase, malico déshydrogénase [techniques adaptées de Pearse ([3]); les milieux d'incubation sont exprimés en molarité finale par millilitre; solution stock : tampon phosphate pH 7,2, 50 μM; coenzyme, 1 μM; nitrobleu de tétrazolium III *Sigma*, 0,1 mg; substrats : isocitrate, 5 μM (TPN), succinate, 25 μM, malate, 25 μM (DPN); en présence de témoins sans substrats]. Dans ces conditions, l'activité des trois enzymes étudiées est nulle ou négligeable, aussi bien sur les chondriosomes que sur les enclaves. De plus, nous avons détecté la lactico déshydrogénase (lactate, 25 μM, DPN) : cette enzyme est mise en évidence sur les chondriosomes et les petites enclaves, mais non sur les grosses.

Ainsi, les deux lignées cellulaires montrent des réactions cytoenzymatiques semblables, indiquant que le cycle de Krebs ne fonctionne plus, *même dans les chondriosomes d'aspect normal*. Toutefois, sur ceux-ci et sur les petites enclaves, la lactico déshydrogénase ainsi que la chaîne des transporteurs d'électrons sont actives, puisqu'il y a réoxydation du vert Janus B.

Caryotype. — Étant donné les rapports génétiques des deux souches, leur caractère commun d'être parasitées par un même virus qui provoque chez l'une et l'autre une dégénérescence élective du chondriome, il peut paraître indiqué de comparer leur caryotype. On sait que la souche BHK 21/13 présente un caryotype mâle [([4]), ([5])], et que deux

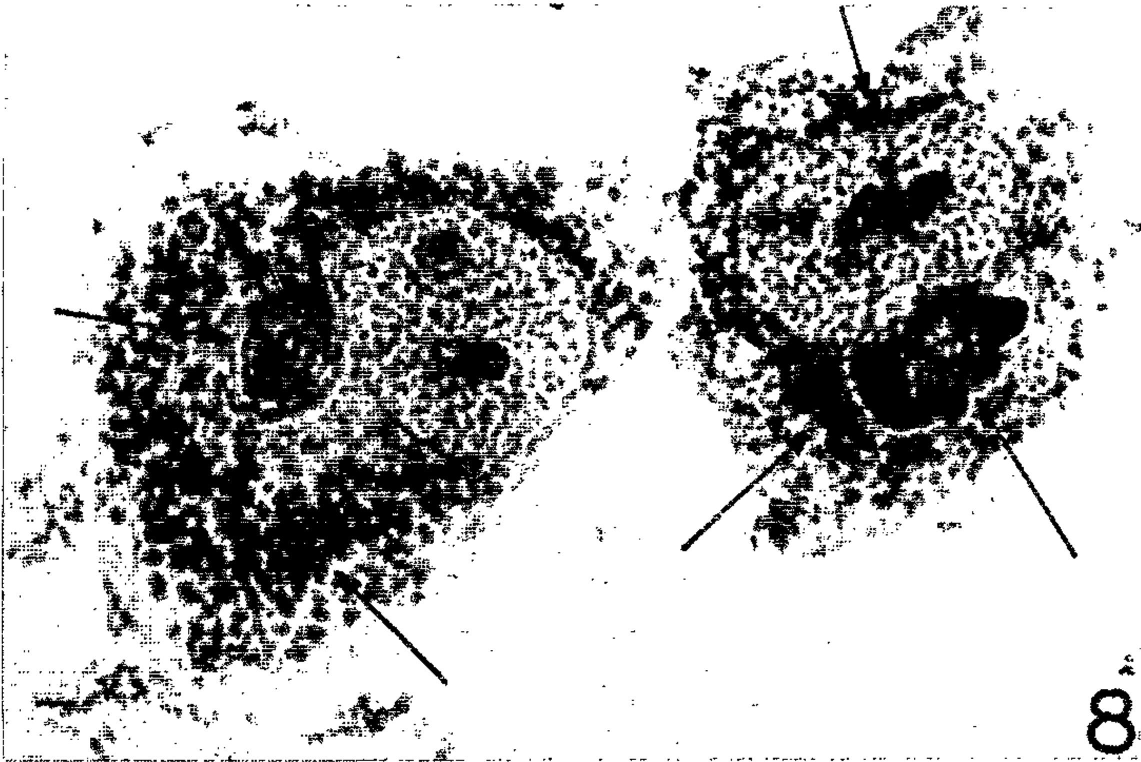
EXPLICATION DES PLANCHES.

Pl. I et II. — Aspects de la formation des enclaves : évolution et dégénérescence du chondriome. Cellules en culture en tube à lamelle, 24 h. *Fix.* : Helly, bichromate de potassium saturé, 20 h (37°); *color.* : Altmann-vert lumière. Pl. I : sous-lignée BHK 21/13. Pl. II : lignée cancéreuse H 54. Explications dans le texte.


0
10 µ
1
2
3
4
5
6
7

PLANCHE II.

0 10μ

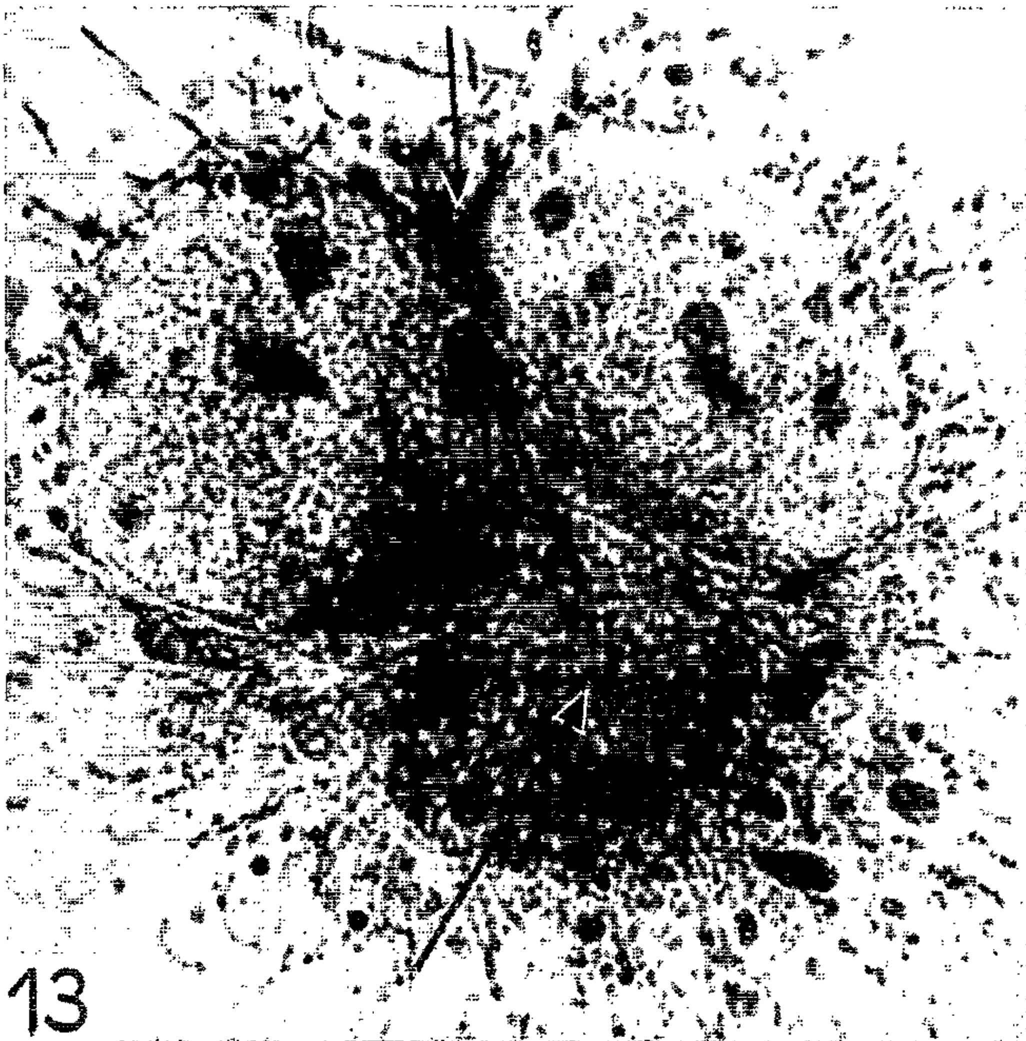


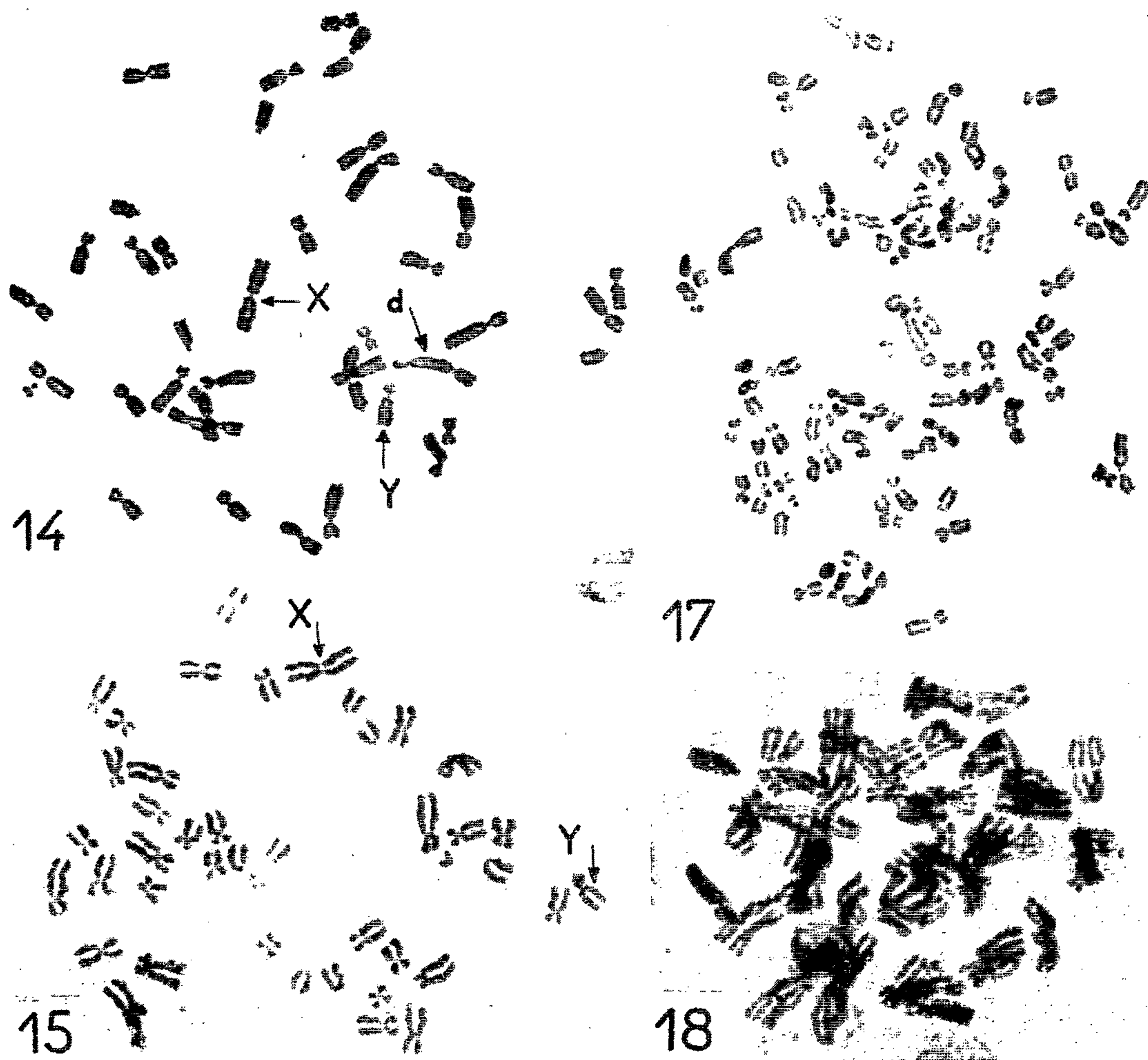




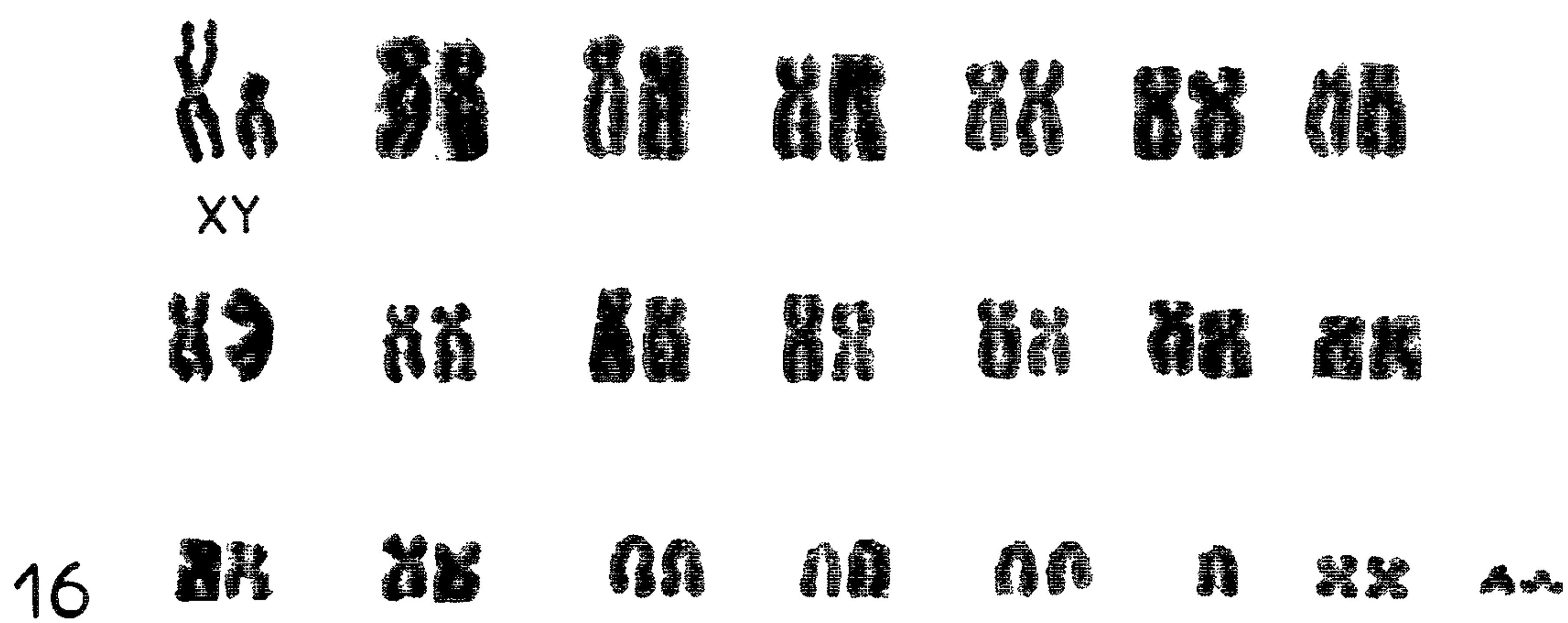


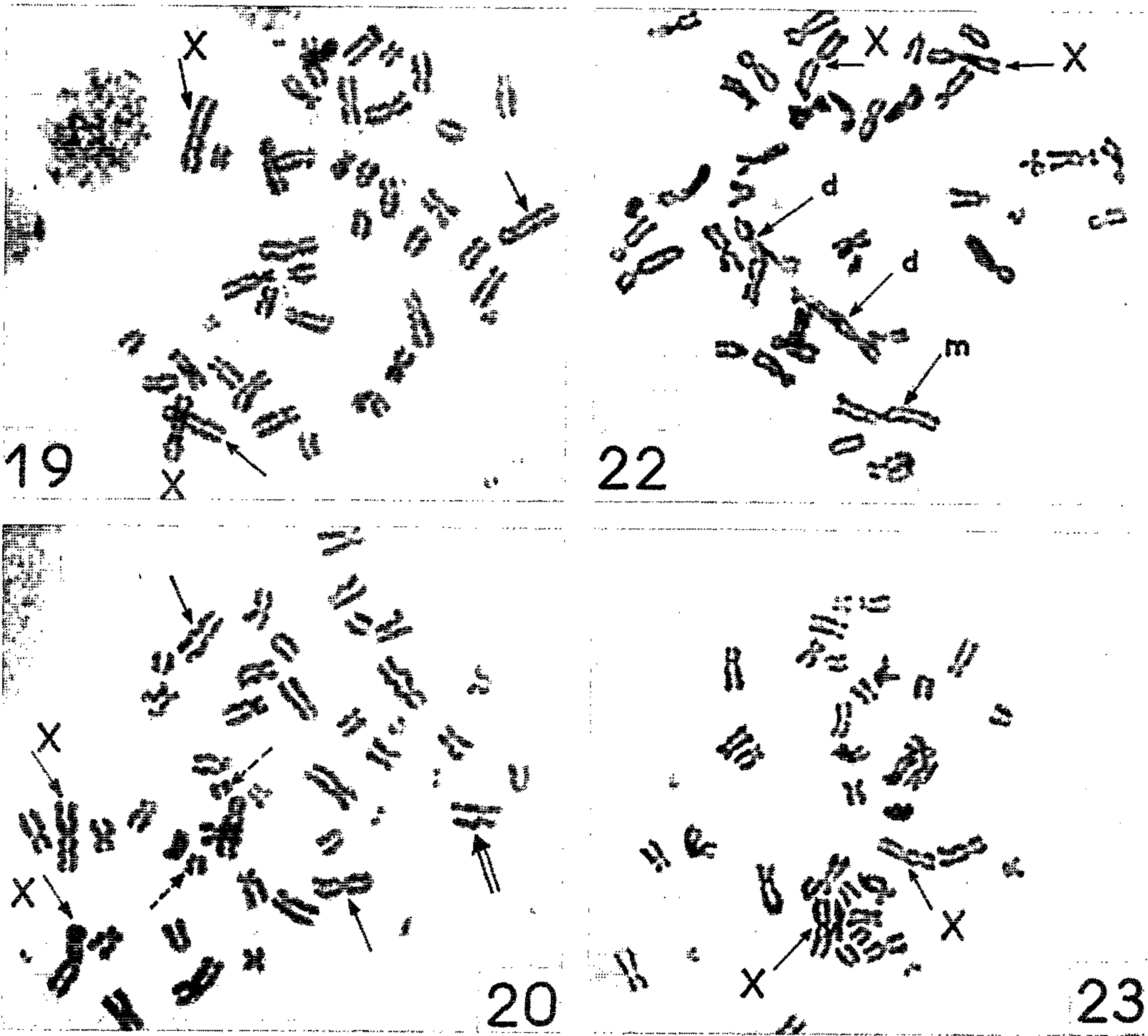




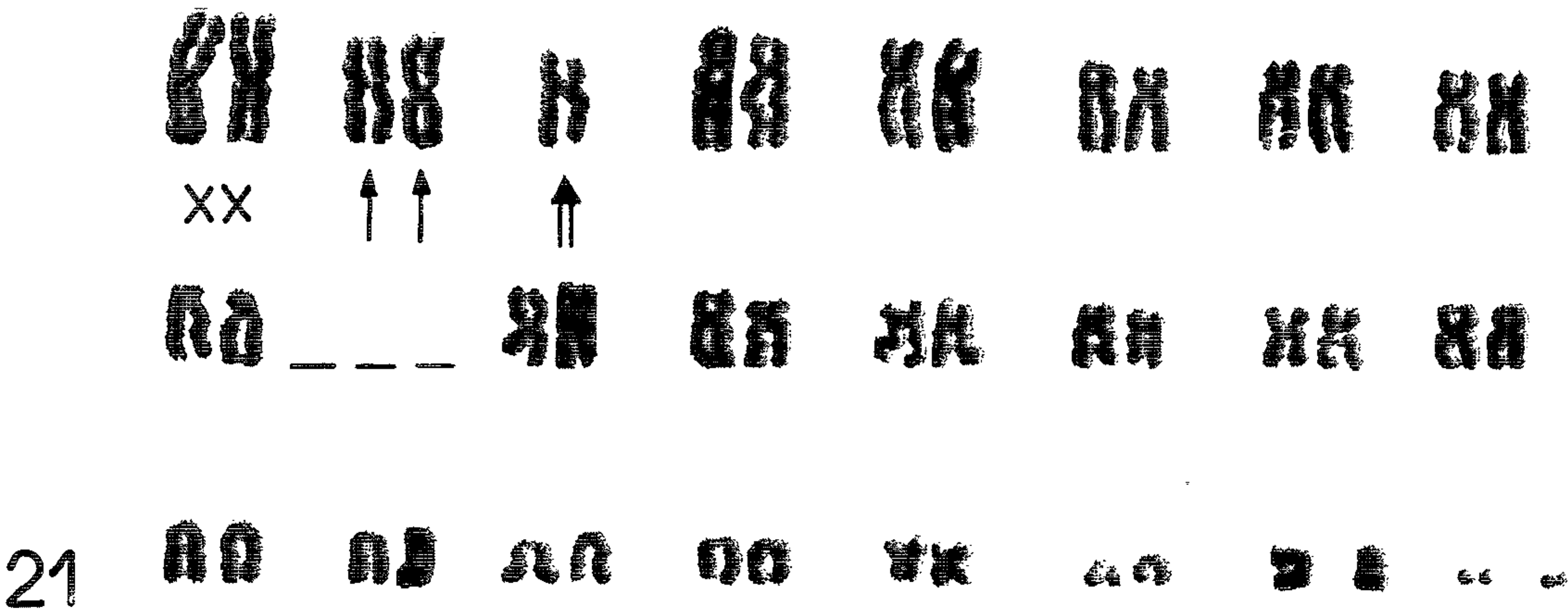


Sous-lignée BHK 21/13 ♂





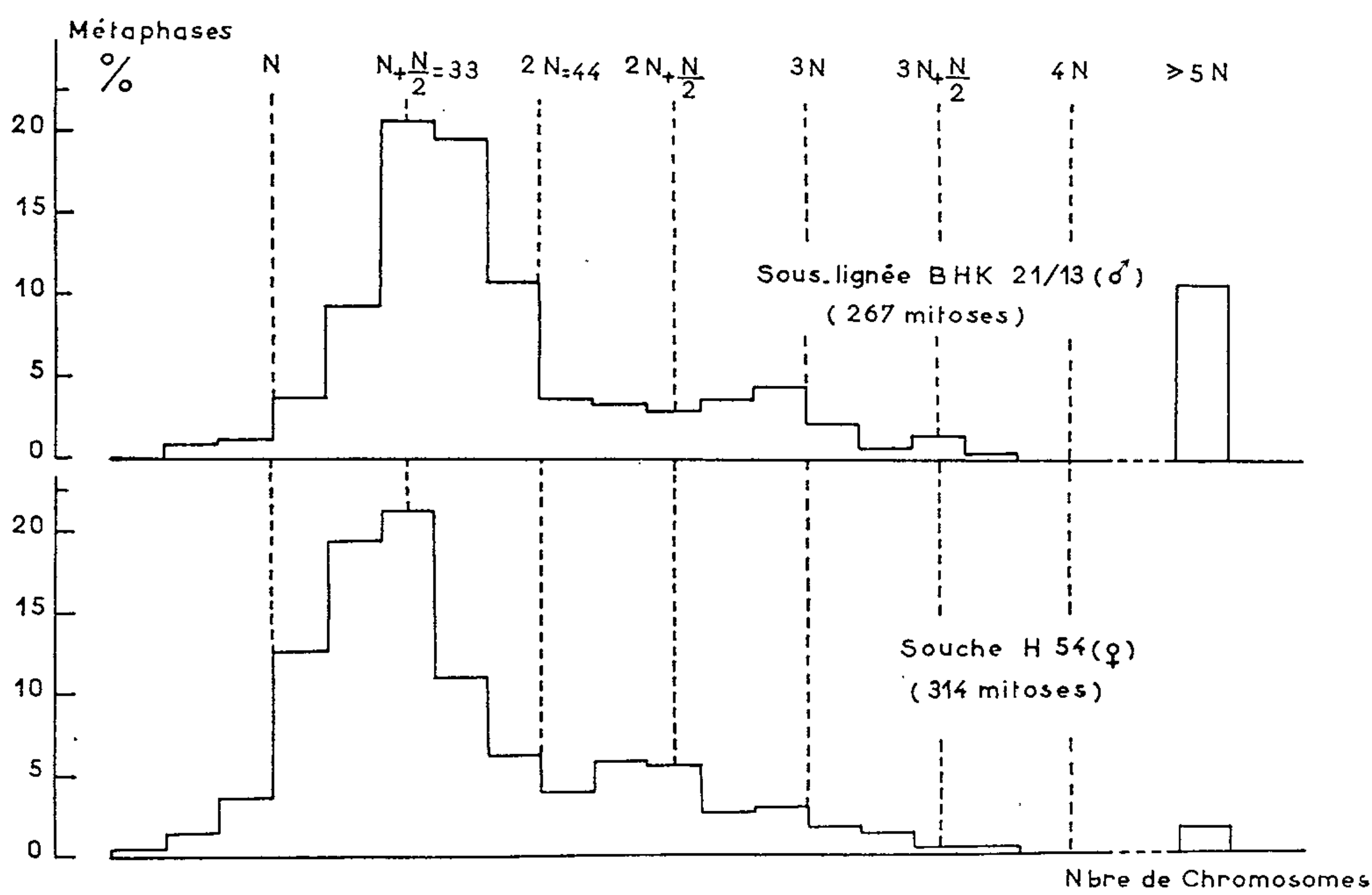
Souche H 54 ♀



Pl. III et IV. — Aspects d'étalements chromosomiques et de caryotypes après traitement colchicinique des cellules BHK 21/13 (*pl.* III) et H 54 (*pl.* IV). Cultures de 24 h. X, Y, gonosomes; *d*, chromosome dicentrique; *m*, chromosome médiocentrique. Explications dans le texte.

tumeurs induites par elle chez le Hamster femelle ont montré un caryotype mâle ([6]). Nous avons vérifié que notre sous-lignée BHK 21/13 est effectivement de caryotype mâle : elle comporte deux gonosomes XY. Mais, notre souche cancéreuse H 54 se révèle de caryotype femelle : elle montre deux gonosomes XX (*fig.* 19 à 23); nous avons alors vérifié dans nos protocoles le sexe du Hamster ayant fourni la tumeur qui a engendré la souche H 54 : ce Hamster était femelle.

Les étalements chromosomiques des cultures sur lamelle [traitement préalable par la colchicine à 5.10^{-5} g/ml, pendant 12 à 24 h; choc hypotonique au citrate-subtosan ([7]), orcéine acétique] montrent, dans la sous-lignée BHK 21/13 comme dans la souche cancéreuse H 54, une garniture chromosomique qui varie de l'haploïdie à la polyploïdie. Celle-ci est nettement plus importante dans BHK 21/13 (*fig.* 17) que dans H 54; elle dépasse 6 N seulement dans la première (*courbes des caryogrammes*). La polyploïdie peut résulter, chez BHK 21/13, d'un processus d'endoreduplication (*fig.* 18), non observé chez H 54.



Le pourcentage des cellules voisines de l'euploïdie (*fig.* 15, 16, 19 à 23) est faible, 11 % pour BHK 21/13 et 5 % pour H 54 au sixième passage. L'hétéroploïdie est marquée, pour les deux souches, surtout dans le sens de l'hypoploïdie : celle-ci est numériquement plus importante que la polyploïdie (*courbes des caryogrammes*). Pour un ensemble de 70 % des

cellules, le nombre chromosomique varie entre N et 2 N avec un pic à $N + (N/2)$ environ ($\neq 33$); le mode est 34,9 pour BHK 21/13 et 32,2 pour H 54; la variance dans l'intervalle considéré est semblable (BHK 21/13 : 4,7 et H 54 : 4,8). Dans cet intervalle, pour l'un et l'autre cas, on pourrait admettre l'existence d'une population cellulaire analogue.

Dans les deux souches, la perte d'un ou plusieurs chromosomes est fréquente (*fig.* 21, vraisemblablement paires nos 7, 8, 9), elle porte souvent sur les acrocentriques (jusqu'à cinq). De même, s'observe la fragmentation chromosomique : on constate alors l'apparition de fragments de taille variable (*fig.* 20, *flèches pointillées*) et d'une ou deux paires de chromosomes punctiformes (« minutes ») (*fig.* 19 et 20). Aux environs de l'euploïdie, les chromosomes dicentriques sont assez fréquents (*fig.* 14 et 22 *d*) (jusqu'à trois); dans la souche H 54, on remarque (*fig.* 20 et 21) des paires nouvelles (*flèches*) et des chromosomes sans partenaire (*flèche double*), parmi lesquels un grand médiocentrique (*fig.* 22 *m*). Dans les deux cas, enfin, les chromosomes présentent des figures d'agglutination.

Ainsi, en ce qui concerne l'évolution, d'une part du chondriome qui est très altéré, d'autre part du caryotype qui est modifié (hétéroploïdie avec prédominance d'hypoploïdie, fragmentation, perte chromosomique, chromosomes dicentriques...), notre sous-lignée BHK 21/13 et notre souche cancéreuse H 54 par elle induite, toutes deux infectées par le même virus, ne présentent entre elles que des différences mineures, si ce n'est du point de vue des gonosomes. Le fait que H 54 soit pourvue de deux hétérosomes X ne recevra pas actuellement d'interprétation : on peut, certes, concevoir une hypothèse d'ordre virologique ou d'autres d'ordre génétique, mais il semble indiqué d'attendre une éventuelle confirmation de la nature du sexe par l'analyse de la chromatine sexuelle. L'altération du cycle de Krebs, en rapport avec la dégénérescence élective et intense du chondriome, provoquée par l'infection virale, pose des problèmes physiologiques; elle a aussi des incidences sur la technique des cultures cellulaires, comme il sera sans doute montré ultérieurement.

(1) J.-ANDRÉ THOMAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5554.
(2) J.-ANDRÉ THOMAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6018.
(3) A. G. E. PEARSE, *Histochemistry*, Churchill édit., 1961, 998 pages.
(4) I. MACPHERSON, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 795.
(5) M. LEHMAN, I. MACPHERSON et S. MOORHEAD, *J. Nat. Cancer Inst.*, 31, 1963, p. 639.
(6) V. DEFENDI, M. LEHMAN et P. KRAEMER, *Virology*, 19, 1963, p. 592.
(7) M. PRUNIERAS et C. CHEVALIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 561.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne* et *Institut Pasteur,*
7, quai Saint-Bernard, 5e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JUIN 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Clément Bressou** offre en hommage à l'Académie un volume de l'*Anatomie régionale des animaux domestiques*, par lui-même, L. Montané et Édouard Bourdelle : III. *Le Porc*, par Édouard Bourdelle et Clément Bressou.

Les Ouvrages suivants sont présentés à l'Académie :

— par M. **Roger Heim**, le tome LXIII de l'*Encyclopédie biologique*, intitulé : *Flore de l'Afrique du Nord* (*Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara*). Volume XI, par M. René Maire, et publié par les soins de M. Pierre Quézel ;

— par M. **Georges Chaudron**, un volume intitulé : *Gallium, propriétés principales, bibliographie*, par M. Pierre de la Bretèque *et l'Institut de recherches de la Société française pour l'industrie de l'aluminium à Marseille*.

M. **Jean Orcel** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à notre Compagnie le tome VI du nouveau tirage du grand Ouvrage d'Alfred Lacroix sur la *Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer*, pour lequel j'ai écrit une préface :

Les cinq premiers tomes de cette œuvre de renommée mondiale ont pu être réédités par reproduction photographique au cours de l'année 1963, année du 100e anniversaire de la naissance du grand minéralogiste. L'ensemble de cette nouvelle édition constitue donc un hommage et une marque de fidélité à sa mémoire. Le sixième tome apporte un complément de documentation aux cinq premiers.

Il renferme les corrections faites par A. Lacroix lui-même sur son exemplaire personnel, et les références bibliographiques aux travaux parus postérieurement à l'ancien ouvrage, concernant des descriptions nouvelles de minéraux provenant de gisements situés en France ou dans ses anciens territoires d'outre-mer, classés par espèces minérales et par régions.

Je suis heureux, mes chers Confrères, de vous présenter cet ouvrage, en hommage à la mémoire de mon vénéré Maître.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un savant dans le texte : *Galilée*. Sidereus nuncius (*Le message céleste*). Texte établi, traduit et présenté par Émile Namer (quatrième centenaire : 1564-1964).

2° Id. *Pascal. Extraits des traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air*, présentés par Jacques Payen.

3° Id. *Lavoisier. Extraits du traité élémentaire de chimie*, présentés par Henri Montias.

4° Id. *Ampère. Extraits du mémoire de l'action exercée sur un courant électrique par un autre courant, le globe terrestre ou un aimant*, présentés par Louis Poudensan.

5° Une invention dans les textes : *Les moteurs à combustion interne*. Textes de Huygens, Lebon, Lenoir, Beau de Rochas, Otto, Diesel, présentés par Jacques Payen.

6° Techniques économiques modernes. Série analyse économique : *Les signaux avertisseurs des récessions et des reprises. Expérience de rapports mensuels*, par Julius Shiskin, préface d'André Piatier, traduit de l'anglais par Michel Robine.

7° Publication du centre de pédagogie cybernétique. Section I : *Présentation des « Machines à enseigner » et de la Programmation pédagogique*, par David Cram.

8° Commissariat à l'énergie atomique : Rapports C. E. A. n° R 2320 : *Contribution à l'étude du pouvoir leukémogène des radiations utilisées en radiodiagnostic chez l'enfant, Étude statistique des principaux examens radiologiques suivant l'âge et le sexe*, par Bernadette Larcher (Thèse, Paris); n° R 2336 : *Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les milieux magnétiques*, par Françoise Hartmann (Thèse, Paris); n° 2361 : *Contribution à la chromatographie des gaz de l'air*, par Abolghassem Ghalamsiah (Thèse, Paris); n° R 2366 : *Une source de deutons polarisés et son application en physique nucléaire*, par René Beurtey (Thèse, Paris); n° R 2412 : *Études de magnétisme réalisées à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons froids*, par Bernard Jacrot (Thèse, Paris); n° R 2416 : *Contribution à l'étude des niveaux excités du* ^{12}C *obtenus par les réactions* ^{11}B(p, α_0) *et* B (p, α_1), par Jean-Pierre Longequeue (Thèse, Grenoble).

9° A Ciba foundation Symposium : *Cellular Injury*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Roger Heim** est désigné pour faire partie des Commissions administratives en remplacement de M. *Louis Fage*, décédé.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du **Comité National d'Histoire et Philosophie des sciences**, sont adjoints à la délégation précédemment formée pour l'Assemblée générale de la division de Logique, Méthodologie et Philosophie des sciences de l'Union internationale d'Histoire et Philosophie des sciences qui aura lieu à Jérusalem du 25 août au 2 septembre prochain à titre de suppléants : MM. **Roland Fraïssé**, **G. Reznikoff**, **J.-P. Calais.**

L'Académie des Sciences, en sa séance du 22 juin 1964, a adopté le vœu suivant relatif au développement de la Recherche scientifique. Ce vœu sera transmis à MM. le Premier Ministre, le Ministre de l'Éducation Nationale et le Ministre d'État chargé de la Recherche scientifique et technique, des questions atomiques et spatiales :

L'Académie des Sciences rappelant :

— la nécessité absolue, si l'on veut voir grand et loin, de continuer à développer la Recherche scientifique fondamentale, efficace à long terme, dans les activités essentielles, du Pays,

— les conséquences très graves, qui résulteraient du ralentissement de l'expansion de la Recherche fondamentale conduisant à l'arrêt du recrutement des chercheurs et de leurs techniciens et rendant difficile d'atteindre les objectifs fixés par le Gouvernement dans ses plans successifs,

— l'importance, avant toutes choses, de la revalorisation de la fonction de chercheur, avec, comme but final, un recrutement dans l'ensemble de la Nation, afin que dans notre pays, comme dans tous les pays à l'avant-garde du progrès, la fonction de chercheur soit considérée comme une fonction majeure,

— le rôle fondamental que joue le Centre National de la Recherche Scientifique : 60 à 65 % des Thèses scientifiques récentes ayant été soutenues par ses chercheurs et plus de la moitié des Professeurs de l'Enseignement supérieur dans les disciplines scientifiques venant des cadres de cette Institution,

Propose :

— l'accroissement du nombre des chercheurs débutants en tirant parti de nos jeunes élites avec la possibilité, pour une fraction importante de l'effectif, de poursuivre une carrière à plein temps dans la Recherche,

— la création d'un nombre suffisant de postes de collaborateurs techniques, sans lesquels le rendement des chercheurs qualifiés se trouverait considérablement diminué,

— la continuation de l'effort financier, à la fois pour un meilleur équipement dans les laboratoires et pour un fonctionnement plus aisé.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1963.

L'Académie des Sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

On trouve l'indication des bibliothèques françaises où l'on peut consulter ces périodiques dans les Ouvrages suivants :

— *Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1);
— *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises* 1960, par H. F. Raux (2);
— *Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours (I.P.P.E.C.) : Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1960-1961 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions Internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Bulletin; Communiqués de presse; Conférences, Meetings, Training courses in atomic energy; List of periodicals in the field of nuclear energy; List of references on nuclear energy.*
— Année géophysique internationale (Participation française) : *Magnétisme terrestre; Océanographie physique; Séismologie.*
— Id. Université de Moscou : *Informatsionnyï sbornik o rabotakh po mejdounarodnomou geofizitcheskomou godou.*
— Assemblée parlementaire européenne : *Bibliographie méthodique trimestrielle.*
— Association de Conseillers scientifiques de gestion (Groupe Metra) : *Sema, Sigma, Divo, Somea, Sobemap. Metra.*
— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Comité international des poids et mesures : *Procès-verbaux des séances.*
— Commission internationale de l'enseignement mathématique : *L'enseignement mathématique* (Genève).
— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures (C. I. L. B.) : *Entomophaga* (Paris).
— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès).
— Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom) : **Euratom information** (Düsseldorf); *Eur Reprint; Rapports;* [*Publications*].
— Id. Euratom United states agreement for cooperation : *The joint research and development program quarterly digest* (Bruxelles).

(1) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(2) Paris, Édition de la documentation française, 1961.
(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1962.

— Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie : *Lexique stratigraphique international.*
— Conseil international des Unions scientifiques : *I. C. S. U. Review of world science* (Amsterdam); *The year book* (La Haye).
— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : *Information bulletin* (The Hague).
— Institut international de statistique : *Revue* (La Haye).
— Institut international du froid : *Bulletin* (Paris).
— International Nickel Company (Mond) (Londres) : *Inco-Mond Nickel; The nickel bulletin* (Londres).
— International Union of physiological sciences : *Newsletter.*
— Office international de documentation de médecine militaire : *Revue internationale des services de santé des Armées de terre, de mer et de l'air* (Lausanne-Genève).
— Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : [*Publications*].
— Organisation du traité de l'Atlantique Nord (OTAN) : *Nouvelles de l'OTAN* (Paris).
— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) : *Communiqués de presse; Courrier* (Genève).
— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Orientations internationales.*
— Société lunaire internationale : *Journal of the international lunar Society.*
— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Greenwich); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zürich); *Transactions of the International astronomical Union* (Londres).
— Id. Commission 41 (Histoire de l'Astronomie) : *Bibliography* (Moscou).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.* (Paris); *Comptes rendus de la XII*e *Assemblée générale.*
— Id. Association of geomagnetism and aeronomy : *IAGA Bulletin* (Amsterdam).
— Union internationale des sciences biologiques : *Bulletin;* [*Publications*] (Série A : *Générale*).
— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin U. I. C. N.* (Morges).
— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*
— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris).
— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie* (Gand).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue.*
AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*
BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Travaux du laboratoire Arago; Vie et Milieu.*
BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* (*Botanique, Médecine, Physique*).
— Id. Observatoire : *Annales.*
BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin.*
BORDEAUX. — Faculté des sciences : *Recueil des travaux du laboratoire de biologie végétale.*
— *Le Botaniste.*
CHERBOURG. — Société nationale des sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires.*
CLERMONT-FERRAND. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, puis *Journal de recherches atmosphériques.*
DIJON. — Association bourguignonne des Sociétés savantes : *Bulletin.*
GRENOBLE. — Société scientifique du Dauphiné : *Bulletin.*

— Université : *Annales de l'Institut Fourier.*
— Id. Faculté des sciences : *Travaux du Laboratoire de géologie.*
Le Mans. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Mémoires.*
Lyon. — Muséum d'histoire naturelle : *Nouvelles archives.*
Montpellier. — Service de la carte des groupements végétaux : Voir Paris : Centre National de la Recherche Scientifique. Service de la carte phytogéographique.
Mulhouse. — Société industrielle : *Bulletin.*
— **Bulletin des professeurs du lycée d'État de garçons.**
Nancy. — Académie de Stanislas : *Mémoires.*
— École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales.*
— Université. École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière : *Sciences de la Terre.*
Paris. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances.*
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*
— Académie des sciences : *Annuaire; Comptes rendus hebdomadaires des séances.*
— Académie des sciences d'outre-mer : *Comptes rendus mensuels des séances.*
— Académie nationale de médecine : *Bulletin; Règlement et personnel.*
— Aéroport de Paris : *Rapport du Conseil d'administration.*
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire; Arts et manufactures.*
— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*].
— Association des Amis des Musées de la marine : *Neptunia; Triton.*
— Association des ingénieurs en anticorrosion de France et de l'Union Française : *Bulletin d'informations; Corrosion et anticorrosion.*
— Association des membres de la Légion d'honneur décorés au péril de leur vie : *Le ruban rouge.*
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*
— Association française pour l'étude des eaux : *Eaux et industries.*
— Bureau des longitudes : *Annuaire; Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs; Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps.*
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe de statistique au feuillet documentaire; Enquêtes permanentes sur la situation périodique et les prévisions de l'emploi.*
— Centre d'études géologiques et minières : *Chronique des Mines et de la recherche minière.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages.*
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel.*
— Centre national de la recherche scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique* (1. *Mathématiques;* 2. *Astronomie, Astrophysique et physique du globe*).
— Id. Laboratoire de Bellevue : *Journal des recherches du Centre National de la Recherche Scientifique.*
— Id. Service de la carte phytogéographique : *Bulletin* (Série B : *Carte des groupements végétaux*).
— Centre national d'études spatiales; *La recherche spatiale.*
— Collège de médecine des hôpitaux de Paris : *Annales de génétique* (*La semaine des hôpitaux*).
— Comité central d'océanographie et d'études des côtes : Voir Service hydrographique de la Marine.
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'électricité.*
— Comité national français de géodésie et géophysique : *Comptes rendus.*
— Commissariat à l'énergie atomique : Voir Saclay.
— Compagnie française des Pétroles : *Notes et Mémoires.*

— Délégation générale à la recherche scientifique et technique : *Le progrès scientifique; Notes de lecture; Répertoire des Bibliothèques d'étude et Organismes de documentation.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques.*
— École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves.*
— Expéditions polaires françaises : *Bulletin d'information.*
— Faculté des sciences : [*Publications*].
— Heurtey : *Bulletin d'informations.*
— Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières : *L'agronomie tropicale.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales.*
— Institut des pêches maritimes : *Revue des travaux.*
— Institut français d'études et d'informations culturelles et techniques : *La voix de l'édition.*
— Institut géographique national : *Exposé des travaux.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales.*
— Institut national de la recherche agronomique : *Annales* (*Annales agronomiques; Annales de biologie animale, biochimie, biophysique; Annales de l'abeille; Annales de l'amélioration des plantes; Annales de physiologie végétale; Annales des épiphyties; Annales de technologie agricole; Annales de zootechnie*); **Les maladies des plantes maraîchères.**
— Institut national de la statistique et des études économiques : *Annuaire statistique de la France.*
— Institut océanographique : *Annales.*
— Institut Pasteur : *Annales.*
— Institut pédagogique national : *Documents pour la classe; Informations statistiques.*
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer.*
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de l'Air : [*Publications*].
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale; L'Éducation nationale; Informations statistiques.*
— Ministère des Affaires étrangères. Direction des Affaires culturelles et techniques : *Calendrier des réunions et congrès internationaux; Informations scientifiques françaises; Rapport d'activité.*
— Ministère des Armées : *Mémorial de l'artillerie française.*
— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques.*
— Muséum national d'histoire naturelle : *Adansonia; Cahiers du Pacifique.*
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique; Catalogue photographique du ciel* (*zone Uccle-Paris*); *Notes et informations* (*Astrophysique, Radioastronomie, Divers*).
— Id. Bureau international de l'heure : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Id. Section d'astrophysique de Meudon : *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire.*
— Office de la recherche scientifique et technique outre-mer : Voir Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières.
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La recherche aérospatiale.*
— Palais de la découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel.*
— Presses universitaires de France : *Moisson de l'esprit.*
— Service de santé des armées. Centre de recherches : *Revue du Corps de santé des armées de terre, mer, air.*
— Service historique de la Marine : *Revue maritime.*
— Service hydrographique de la Marine : *Feux et signaux de brume; Instructions nautiques.*
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie.*
— Société chimique de France : *Bulletin.*

— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances.*
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique.*
— Société de géographie : *Annales de géographie.*
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'Industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*).
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin.*
— Société des explorateurs et des voyageurs français : *Cahiers des explorateurs.*
— Société des ingénieurs civils de France : *Mémoires.*
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin.*
— Société française des électriciens : *Bulletin.*
— Société française d'étude d'installations sidérurgiques : *Sofresid-Informations.*
— Société géologique de France : *Bulletin; Compte rendu sommaire des séances; Mémoires.*
— Société mathématique de France : *Bulletin.*
— Territoire des terres australes et antarctiques françaises : *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*).
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Responsables.*
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— Université : *Livret de l'étudiant.*
— *Agriculture pratique* (*L'*).
— *Annales de chimie.*
— *Annales de physique.*
— *Annales des ponts et chaussées.*
— *Anthropologie* (*L'*).
— *Arts et Métiers.*
— *Bulletin des sciences mathématiques.*
— *Corrosion et anticorrosion.* — Voir Association des ingénieurs en anticorrosion.
— *France et ses parfums* (*La*).
— *Ingénieurs et techniciens* (*Revue mensuelle des progrès techniques dans l'industrie*).
— *Journal de mathématiques pures et appliquées.*
— *Mémorial des sciences mathématiques.*
— *Nucleus. La revue scientifique à l'âge atomique.*
— *Pétrole progrès.*
— **Physiologie végétale.**
— *Progrès médical* (*Le*).
— *Revue de l'Enseignement supérieur.*
— *Revue générale de l'électricité.*
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences.*
— *Revue générale de thermique.*
— *Science progrès : La Nature.*
— *Technique appliquée.*
— *Techniques du pétrole.*
— *Technique moderne* (*La*).

POITIERS. — Faculté des sciences. Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique de Poitiers : *Travaux.*

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie.*

SACLAY. — Commissariat à l'énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay. Service de documentation : *Bulletin d'informations scientifiques et techniques; Rapport C. E. A.; Série « Bibliographies »; Série « Bibliothèque ».*

STRASBOURG. — Faculté des sciences. Institut de physique du globe : *Annales;* [*Publications*].
— Université. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin; Mémoires*

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires.*
— École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique. Laboratoire d'électrotechnique et d'électronique industrielle : *Travaux et publications.*

Albanie.

DURRËS. — Station des recherches scientifiques de l'économie de pêche : **Bulletin.**

TIRANA. — Universiteti Shtetëror i Tiranës; *Buletin i Universitetit Shtetëror të Tiranës* (*Seria shkencat mjekesore; Seria shkencat natyrore*).

— Id. Fakulteti i mjekesise : [*Publications*].

Allemagne.

AACHEN. — Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule : Geodätisches Institut. *Veröffentlichung.*

BAD-KISSINGEN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas.*

BERLIN. — Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik; Monatsberichte; Sitzungsberichte* (*Klasse für Chemie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik*).

— Humboldt-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe*).

BERLIN-ADLERSHOF. — Deutsche Akademie der Wissenschaften. Mathematisches Institute : *Mathematische Nachrichten; Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete.*

BERLIN-TREPTOW. — Archenhold-Sternwarte : *Vorträge und Schriften.*

BONN. — Naturhistoriche Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana.*

BRAUNSCHWEIG. — Verband deutscher physikalischer Gesellschaften : *Physikertagung in Hamburg.*

FRANKFURT AM MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen* (Reihe I : *Deutsche Beiträge und Informationen;* Reihe B : *Angewandte Geodäsie*).

— Id. Deutsche geodätische Kommission : Voir MÜNCHEN.

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften : *Jahrbuch.*

— Id. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten.*

HALLE AM SAALE. — Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*).

HANNOVER. — Bundesanstalt für Bodenforschung und Geologische Landesämtern der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch; Geologisches Jahrbuch.*

— Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung : *Geologische Karte von Niedersachsen.*

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

— *Stoma, Zeitschrift für die Wissenschaftliche Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde.*

IÉNA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Ienaer Reden und Schriften; Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematischnaturwissenschaftliche Reihe*).

INSEL RIEMS (bei Greifswald). — Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin. Friedrich-Lœffler-Institut : *Archiv für experimentelle Veterinärmedizin.*

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen: *Geisteswissenschaften Wissenschaftliche Abhandlungen;* [*Publications*] (*Naturwissenschaften*);

LEIPZIG. — Deutsches Institut für Länderkunde : *Wissenschaftliche Veröffentlichungen.*

— Karl-Marx-Universität : **Beiträge zur tropischen und subtropischen Landwirtschaft und Tropenveterinärmedizin.**

— Sächsische Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen* (*Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*).

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse.*

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften. Deutsche geodätische Kommission : [*Veröffentlichung*] (Reihe A : *Höhere Geodäsie* [*Theoretische Geodäsie*]; Reihe B : *Angewandte Geodäsie;* Reihe C : *Dissertationen*).

NÜRNBERG. — Naturhistorische Gesellschaft : *Abhandlungen.*

OFFENBACH AM MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas; Monatlicher Witterungsbericht.*

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium; *Mitteilungen;* [*Publications*].

ROSTOCK. — Université : *Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Rostock.*

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach.*

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger; Monatshefte für Chemie; Sitzungsberichte* (I. *Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften;* II. *Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Technik*).

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin.*

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin.*

— Académie royale des sciences d'outre-mer : *Bulletin des séances; Catalogue.*

— Id. Classe des sciences naturelles et médicales : *Mémoires in-8°.*

— Id. Classe des sciences techniques : *Mémoires in-8°.*

— Institut des parcs nationaux du Congo et du Rwanda : *Exploration du parc national Albert; de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin; Mémoires.*

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin.*

— Université libre. Institut d'astronomie et d'astrophysique : [*Publications*] (Série A, Série B).

— *Techniques nouvelles.*

GAND. — Université. Rijksuniversiteit te Gent : *Algemene inlichtingen en rooster der cursussen; Plechtige opening der leergangen.*

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie.* — Voir **Publications internationales.**

LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin et Mémoires*).

— Société royale des sciences : *Bulletin; Mémoires.*

— *Archives de biologie.*

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales; Revue des questions scientifiques.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions; Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*)*; Publications* (Séries A, B).

— Observatoire royal de Belgique : *Annales; Bulletin astronomique; Communications : Astronomie, série géophysique; Monographies.*

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Doklady* (*Comptes rendus*)*;* **Pravna misbl.**

— Id. Section des sciences physico-mathématiques et techniques : *Izvestija na fizitcheskija Institut ANEB* (*Bulletin de l'Institut de physique et de recherches atomiques*)*; Izvestija na matematitcheskija Institut.*

— Société géologique : *Review of the Bulgarian geological society.*

Citta' del Vaticano.

CASTEL GANDOLFO. — Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione; Ricerche astronomiche.*

Danemark.

AARHUS. — Det laerde selskab i Aarhus (Société des sciences et des lettres d'Aarhus) : *Årbog.*

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica.*

— Université (Medicinsk serie) : *Aarsberetning; Acta Jutlandica (Aarsskrift).*

COPENHAGUE. — Danish atomic energy commission : *Report on the activities.*

— Danmarks Institut for international udveksling : *Bibliografi over Danmarks offentlige publikationer.*

— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station.*

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser; Biologiske Skrifter; Matematisk-fysiske Meddelelser; Matematisk-fysiske Skrifter; Oversigt over Selskabets virksomhed.*

Espagne.

BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Departamento de farmacia galenica y Sociedad espanola de farmacotecnia : *Galenica acta.*

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias; Nomina del personal academico y anuario de la corporacion.*

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto « Lopez-Neyra » de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia.*

MADRID. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos.*

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana.*

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica.*

— Id. Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales (Anales del Jardin botanico de Madrid).*

— Id. Instituto de edafologia y agrobiologia : *Anales de edafologia y agrobiologia.*

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española.*

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » de farmacognosia : *Farmacognosia.*

— Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica.*

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardo ». Instituto de estudios africanos : *Archivos.*

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos.*

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » de bibliografia : *Bibliotheca hispana.*

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada.*

— Id. *Instituto del hierro y del acero.*

— Id. Instituto Eduardo Torroja de la construccion on y del cemento : *Informes de la construccion.*

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista.*

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos.*

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia.*

— Instituto geografico y catastral. Observatorio astronomico : *Boletin astronomico.*

— Observatirio astronomico : *Anuario.*

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista.*

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Fisica;* B : *Quimica*).

— Real Sociedad española de historia natural : *Boletin (Seccion biologica; Seccion geologica).*

— Universidad : *Revista.*

SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Efemérides astronómicas.*

VALENCIA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivo espanol de morfologia.*

ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles.*

Finlande.

HELSINKI. — Finish meteorological office : **Observations of radioactivity.**
— Geofysiikan seura : *Geophysica.*
— Geologinen Tutkimuslaitos : *Suomen geologinen Kartta.*
— Helsingin yliopisto. Meteorologian laitos (University. Institute of meteorology) : *Mitteilungen (Papers).*
— Merentutkimuslaitos (Institute of marine research) : *Contributions.*
— Societas geographica fenniæ : *Fennia.*
— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten. Suomen Tiedeseura) : *Commentationes biologicae; Commentationes physico-mathematicae.*
— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Toimituksia (Annales)* (Series A, I. *Mathematica;* II. *Chemica;* III. *Geologica-geographica;* VI. *Physica;* Series B); *F (olklore) 'F (ellows) Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften (Proceedings).*
— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veroffentlichungen.*
— Suomen geodeettisen laitoksen (Finnische geodätische Institute) : *Julkaisuja (Veroffentlichungen).*
OTANIEMI. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande.*

Gibraltar.

Voir LONDON. — Meteorological Office.

Grande-Bretagne.

ALDERMASTON. — United Kingdom atomic energy autority. Atomic weapons research establishment : *A. W. R. E. Report.*
CAMBRIDGE. — Philosophical Society : *Biological reviews; Proceedings (Mathematical and physical sciences).*
DORCHESTER. — Atomic energy establishment. *Reactor group (Control and instrumentation division; General reactor physics division; Graphite reactor physics division; Radiological and safety division; Reactor development divison; Technical assessments and services division; Water reactor physics division).*
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions.*
— Royal Society : *Proceedings; Transactions.*
GLASGOW. — University : *Calendar.*
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report.*
HARWELL. — United Kingdom atomic energy authority. Authority health and safety branch : *Report.*
— Id. Research group : *Analytical method; Bibliography; List of publications available to the public; Memorandum; Report; Translation.*
HERSTMONCEUX. — Nautical almanac office : *The astronomical ephemeris.*
— Royal Observatory : *Bulletins (Joint publications of the Royal Grennwich and Cape observatories).*
LONDRES. — Atomic energy research establishment. Isotope research division A. E. R. E. : *Radioisotope review sheet.*
— British antarctic survey (Falkland Islands dependencies survey) : **Bulletin**; *Scientific reports.*
— Chemical Society : *Journal; Proceedings.*
— Ciba Foundation : *Report; Study group; Symposium.*
— Geological Society : *Quarterly journal.*
— Institute of physics and physical Society : *Proceedings of the physical Society.*
— Institution of electrical engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts;* B : *Electrical engineering abstracts*).
— Institution of mechanical engineers : *The Chartered mechanical engineer; Proceedings.*
— Id. Automobile division : *Proceedings.*

— Linnean Society : *Journal (Botany); Proceedings.*
— Meteorological Office : *Geophysical memoir; Meteorological observations (Gibraltar, Malta); Monthly weather report; The Observatorie's yearbook; Report for the year; Scientific paper.*
— Royal astronomical Society : *Monthly notices; The quarterly journal.*
— Royal geographical Society : *Geographical journal.*
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings.*
— Royal Society : *Biographical memoirs of fellows; Bulletin; Notes and records; Philosophical transactions; Proceedings* (Séries A et B); *Year book.*
— Royal Society of medicine : *Proceedings.*
— Science Museum library : *List of accessions to the library.*
— U. K. Atomic Energy Authority : [*Publications*].
— *Electrical export review.*
— *Electrical review.*
— *Endeavour.*
— *Nature.*
— *Nickel bulletin.*
— *Nuclear engineering abstracts.*
— *Platinum metals review.*
— *Progress.*
LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual report.*
MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and proceedings.*
TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Quarterly list of papers published; Report for the year.*
WORMLEY. — National oceanographic Council : *Annual report.*

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika.*
THESSALONIKI. — Société d'ophtalmologie de la Grèce du Nord : *Archives.*

Hongrie.

BUDAPEST. — Chambre de commerce de Hongrie : *Commerce extérieur hongrois.*
— Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Vizügyi közlemények (Revue d'hydraulique).*
— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica; Acta biologica; Acta botanica; Acta chimica; Acta chirurgica; Acta et Studia; Acta mathematica; Acta medica; Acta microbiologica; Acta morphologica; Acta pædiatrica; Acta physica; Acta physiologica; Acta technica; Acta veterinaria; Acta zoologica; Magyar Tudomany.*
— *Hungarian exporter (L'exportateur hongrois).*
SZEGED. — Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum.*

Irlande.

DUBLIN. — Dunsink Observatory : *Reprints.*
— Royal Irish Academy : *Proceedings.*

Italie.

BOLOGNA. — Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna. Classe di scienze fisiche : *Annuario; Atti (Memorie; Rendiconti).*
CATANIA. — Accademia gioenia di scienze naturali : *Atti; Bollettino delle sedute.*
— Osservatorio astrofisico : *Pubblicazioni; Annuario.*
FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini; L'Universo.*

GENOVA. — Università di Genova : *Annuario*.
MESSINA. — Società Peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti*.
MILANO. — Accademia medica lombarda : *Atti*.
— Associazione italiana della stampa tecnica, scientifica e periodica : *Bibliografica farmaceutica*.
— Istituto lombardo. Accademia di scienze e lettere : *Rendiconti* (B : *Scienze biologiche e mediche; Scienze matematiche, fisiche, chimiche e geologiche*); *Memorie*.
MODENA. — Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*.
— Id. Seminario matematico : *Atti*.
NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*.
— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Rendiconto dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche*.
PADOVA. — Università : *Rendiconti del seminario matematico*.
— Universita degli studi di Padova. Accademia patavina di scienze, lettere ed arti : *Atti e memorie (supplemento)*.
PALERMO. — Accademia di scienze, lettere e arti : *Atti*.
— Circolo matematico : *Rendiconti*.
PARME. — *Pioppicoltura*.
PISA. — Università. Facoltà d'ingegneria : *Pubblicazioni*.
ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario; Atti (Memorie, Rendiconti, Rendiconti delle adunanze solenni : Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali); Quaderno*.
— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*.
— Consiglio nazionale delle ricerche : *La Ricerca scientifica* (Parte I : *Rivista;* Parte II : *Rendiconti*); *Notiziario de « la ricerca scientifica »*.
— Istituto superiore di sanità : *Rendiconti*.
— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria*.
TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti; Memorie*.
— Societa italiana di chemioterapia : *Giornale italiano di chemioterapia*.
TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Annuario; Pubblicazioni*.
— Osservatorio geofisico sperimentale : *Bollettino di geofisica teorica ed applicata*.
VENEZIA. — Centro di studi talassografici del Consiglio nazional delle ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*.

Malte.

VALLETTA. — Voir LONDON. — Meteorological Office.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical commission : *Annual Report*.
— Université : *Årbok (Naturvitenskapelig rekke); Årsmelding*.
BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk tidskrift*.
OSLO. — Norske ingeniorforening og den polytekniske forening : *Teknisk ukeblad*.
— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica norvegica; Geofysiske publikasjoner (Geophysica norvegica)*.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*).

— Fondation Physica : *Physica* (Série IV A *des Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*).

— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences*); *Verhandelingen* (*Afd. Natuurkunde*).

— Wiskundig Genootschap (Mathematical Society) : *Nieuw archief voor Wiskunde; Wiskundige opgaven met de oplossingen.*

DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologisch Instituut : *Mededelingen en Verhandelingen; Meteorologische en oceanografische waarnemingen verricht aan boord van Nederlandse lichtschepen in de Noordzee; Seismic records at De Bilt; Yearbook geomagnetism* (*Netherlands, New Guinea*).

DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B : *Archives néerlandaises de zoologie*).

HAARLEM. — Teylers godgeleerd Genootschap : *Verhandelingen.*

LEIDEN. — University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications.*

'S-GRAVENHAGE. — Centrale Organisatie voor Toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek (T. N. O.) (Central national Council for applied scientific research in the Netherlands) : *Jaarverslag.*

— Id. Commissie voor hydrologisch onderzoek : *Verslagen en mededelingen.*

— Fondation des Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*

UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium.*

Pologne.

BIALYSTOK. — Akademia medyczna im. Juliana Marchlewskiego : *Roczniki* (*Annales*); *Sklad osobowy i program wykladow.*

KRAKOW. — Polska Akademia nauk : *Folia quaternaria.*

— Id. Komisja nauk geologicznych : *Prace geologiczne.*

— Id. Komisja nauk rolniczych i lesnych : *Acta agraria et silvestria.*

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego* (*Annales*).

— Université Jagellon : *Prace chemiczne; Prace fizycne; Prace matematyczne; Prace zoologiczne; Zeszyty naukowe.*

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales* (Sectio B : *Geographia, geologia, mineralogia et petrographia;* Sectio C : *biologia*).

POZNAN. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres). Wydzial lekarski : *Prace komisji medycyny dóswiadczalnej.*

— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace komisji biologicznej; Prace komisji geograficzno-geologicznej.*

— Id. Id. Komitet fizjograficzny : *Badania fizjograficzne nad Polska Zachodnia.*

— Id. Wydzial nauk rolniczych i lesnych : *Prace komisji nauk rolniczych i komisji nauk lesnych.*

— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis Wykladow; Zeszyty naukowe* (*Matematyka, fizyka, chemia*).

TORUN. — Uniwersytet Mikola Kopernika : *Zeszyty naukowe : nauki matematyczno-przyrodenicze* (*geografia*).

WARSZAWA. — Centralny Instytut informacji naukowo-technicznej i ekonomicznej (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Obzor pol'skoj tekhniceskoĭ literatury* (*Polish technical abstracts*).

— Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny : *Prace;* [*Publications*]. (Seria A : *Instrukcje i podreczniki*).

— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques; Série des sciences géologiques et géographiques; Série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques*); *Nauka Polska; The Review of the Polish Academy of sciences; Zeszyty problemowe nauki polskieji.*
— Id. Distribution centre for scientific publications : *Katalog wydawnictw; Quarterly review of scientific publications* (B : *Biological sciences;* C : *Pure and technical sciences*).
— Id. Documentation and scientific information Centre : *Polish scientific periodicals.*
— Id. Instytut biologii doswiadczalnej im. M. Nenckiego : *Acta biologiæ experimentalis; Acta Protozoologica; Polskie archiwum hydrobiologii.*
— Id. Instytut fizyki : *Acta physica polonica.*
— Id. Wydzial nauk medycznych : *Acta physiologica polonica* (*Litteræ societatis physiologorum polonorum*); *Rozprawy wydzialu nauk medycznych.*
— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Acta societatis botanicorum poloniæ; Monographiæ botanicæ.*
— Uniwersytet Warszawski : *Roczniki Uniwersytetu Warszawskiego.*
— Id. Wydzial geologii : *Biuletyn geologiczny.*
— *Aktualne problemy informacji i dokumentacji.*

Wroclaw. — Polska Akademia nauk. Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum; Studia mathematica; Zastosowania matematyki.*
— Polskie towarzystwo zoologiczne : *Zoologica Poloniæ* (*Archivum Societatis zoologorum poloniæ*).
— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owâdow Polski; Polskie pismo entomologiczne* (*Bulletin entomologique de la Pologne*).
— Université. Obserwatorium meteorologii i klimatologii : *Prace.*
— Wroclawskie towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres) : *Prace* (*Travaux*).

Portugal.

Coïmbra. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico : *Memorias e noticias.*
— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas.*

Lisboa. — Academia das ciencias : *Anuario academico.*
— Direcçao-geral de minas e serviços geologicos : *Comunicaçoes.*
— Instituto Gulbenkian de ciencia : **Arquivo**.
— Serviços geologicos de Portugal : *Memoria.*
— *Gazeta de matematica.*
— *Portugaliæ mathematica.*

Porto. — Faculdade de ciências : *Anais.*

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii polulare Romîne : *Colectia « teoria probabilitătilor »; Comunicarile; Fauna Republicii populare Romîne; Problème de biologie; Revue de chimie; Revue de géologie et de géographie; Revue d'électrotechnique et d'énergétique* (série A); *Revue de mathématiques pures et appliquées; Revue de physique; Revue des sciences médicales; Studii şi cercetări de astronomie; Studii şi cercetări de astronomie şi seismologie; Studii şi cercetări de bibliotogie; Studii şi cercetări de biologie* (*seria biologie animală, biologie vegetală*); *Studii si cercetări de chimie.*
— Id. Centrul de cercetări geofizice : *Probleme de geofizica;* **Studii şi cercetări de geofizică.**
— Id. Centrul de cercetări metalurgica : *Revue roumaine de métallurgie; Studii şi cercetări de metalurgie.*
— Id. Comisia de automatizare : *Probleme de automatizare.*
— Id. Comisia pentru ocrotirea monumentelor naturii : *Ocrotirea naturii.*
— Id. Institutul de biochimie : *Studii şi cercetări de biochimie.*
— Id. Institutul de biologie « Traian Săvulescu » : *Revue de biologie.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii şi cercetări de endocrinologie.*
— Id. Institutul de energetică : *Studii şi cercetări de energetică* (série A).
— Id. Institutul de fizică atomică şi Institutul de fizică : *Studii şi cercetari de fizică.*
— Id. Institutul de fiziologie normala şi patologica « Dr. D. Danielopolu » : *Studii şi cercetări de fiziologie.*
— Id. Institutul de geologie, geofizica şi geografie : *Probleme de geografie.*
— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii şi cercetări de inframicrobiologie.*
— Id. Institutul de matematică : *Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate; Studii şi cercetări matematice;* [*Publications*].
— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée; Studii şi cercetări de mecanică aplicată;* [*Publications*].
— Id. Institutul de medicină internă : *Studii şi cercetări de medicină internă.*
— Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlov » : *Studii şi cercetări de neurologie.*
— Id. Sectia de geologie şi geografie şi Institutul de geologie, şi geografie : *Studii şi cercetări de geologie.*
— Institutul politehnic : *Buletinul.*
— Observatorul diu Bucuresti : *Anuarul.*
— Id. Secteur solaire : *Observations solaires.*
— Societatea de ştiinţe matematice şi fizice din R. P. R. : *Bulletin mathématique de la Société des sciences mathématiques et physiques de la République Populaire Roumaine.*
CLUJ. — Academia Republicii populare Romîne. Filiala Cluj : *Studii şi cercetări de biologie; Studii si cercetari de chimie.*
— Id. Institutul de calcul : *Studii şi cercetări de matematică.*
— Université Babeş-Bolyai : *Studia.* (*Series biologia, Series geologia-geographia*).
JAŞI. — Institutul politehnic din Jaşi : *Buletinul.*
— Universitate « Alex. I. Cuza » : *Analele ştiinţifice* (I. *Matematică, fizică, chimie*).
TIMIŞOARA. — Academia Republicii populare Romîne. Baza de cercetări ştiintifice : *Stiinţe agricole; ştiinţe chimice; ştiinţe medicale; ştiinţe ţehnice.*

Suède.

DJURSHOLM. — Institut Mittag Leffler : *Acta mathematica.*
GÖTEBORG. — Kungliga Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang* (*Handlingar*); *Reports of the swedish deep-see expedition* 1947-1948.
STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel en* 1962.
— Kungl. Svenska Vetenskapsakademie : *Arkiv för astronomi; Arkiv för botanik; Arkiv för fysik; Arkiv för geofysik; Arkiv för kemi; Arkiv för matematik; Arkiv för mineralogi och geologi; Arkiv för zoologi; Årsbok; Sveriges statskalender.*
— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar à Stockholms Observatorium*).
— Sveriges geologiska Undersökning : *Avhandlingar och uppsatser* (*Årsbok*).
UPPSALA. — Kungl. Vetenskaps Samhällets : *Årsbok* (*Annales Academiæ regiæ scientierum Upsaliensis*).
— Société médicale : *Upsala Läkereförenings Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum Upsaliensis*).
— Université. Instituts de botanique physiologique et de systématique : *Symbolæ botanicæ Upsalienses.*
— Id. Seismological Institute : *Seismological bulletin;* [*Publications*] (*National report for Sweden*).
— *Zoologiska bidrag från Uppsala.*

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta.*
GENÈVE. — Observatoire : *Publications* (Série A).
— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences.*
— *Journal de chimie physique.* Voir PARIS. — Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin; Mémoires.*
ZÜRICH. — Eidgenossiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen;* [*Publications*].

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biològia; Bratislavské lekárske listy; Chemické zvesti; Elektrotechnický časopis; Geografický časopis; Geologický sbornik; Matematicko-fysikàlny časopis; Neoplasma; Pol'nohospodarstvo; Strojnicky casopis; Svet vedy; Vodohospodarsky časopis.*
— Id. Laboratorium ochrany Rastlin v Ivanke pri Dunaji : *Prace laboratoria ochrany Rastlin.*
— Id. Oddelenia chemickych a biologickych vied : *Lekarske práce; Meditsinskie troudy* (*Medical papers*).
— Université Komensky. Faculté des sciences naturelles : *Acta facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianæ* (*Anthropologia; Botanica chimia; Mathematica; Physica; Zoologia*); *Acta geologica et geographica* (*Geologica*).
BRNO. — Československá Akademie věd : *Práce Brněnské základny Ceskoslovenské Akademie věd* (*Acta Academiæ scientiarum cechoslovenicæ basis Brunensis*).
— Československá Akademie zemědělských věd (Académie d'agriculture). Výzkumného ústavu veterinárního Čsazv v Brné : *Vedecké práce.*
— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica.*
— Id. Faculté des sciences : *Spisy;* [*Publications*].
— Vysoká škola zemědelská (Faculté d'agriculture) : *Sbornik vysoké školy zemědělské v Brně* (*Acta universitatis agriculturæ*) (Rada A : *Spisy fytotechnické, zootechnické a ekonomické;* Rada C : *Spisy Fakulty lesnické*).
OLOMOUC. — Université Palacky. Faculté des sciences naturelles : *Sbornik praci přírodovědecké fakulty Palackého Olomouci* (*Acta Universitatis Palackianæ Olomycensis*) (*Biologie; Geologie-geografie; Mathematique; Physique; Chimie*).
PRAHA. — Československá Akademie vĕd (Académie tchèque des sciences) : *Collection of czechoslovak chemical communications; Czechoslovak journal of physics; Czechoslovak mathematical journal; Rospravy* (*Řada matematických a přírodních věd; Řada technických věd; Řada společenských věd*).
— Id. Astronomicky Ustav : *Bioulleten' astronomitcheskikh Institutov Tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical Institutes of Czechoslovakia*).
— Id. Geofysikálni Ustav : *Prace* (*Travaux*).
— Id. Institute of biology : *Biologia plantarum.*
PRAHA-BRATISLAVA. — Československá Akademie věd. Publishing House : *Bulletin; Novinek.*

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications.*
ISTANBUL. — Institut de médecine interne : *Studii.*
— Université. Faculté des sciences : *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi* (Série A : *Mathématiques pures et appliquées;* Série B : *Sciences naturelles;* Série C : *Astronomie-physique-chimie*); (*Revue*).
— Université technique : *Istanbul teknik üniversitesi bülteni.*

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ABASTUMANI. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaja astrofisitcheskaja Observatorija : *Bioulleten'.*
ACHKHABAD. — Académie des sciences du Turkmenistan : *Izvestija* (*serija biologitcheskikh nauk; serija fizico-tekhnitcheskikh, khimitcheskikh i geologitcheskikh nauk*); [*Publications*].

— Id. Botanitcheskiï sad : *Troudy Tourkmenskogo botanitcheskogo sada;* [*Publications*].

— Id. Fiziko-tekhnitcheskiï Institut. *Troudy fiziko-tekhnitcheskogo instituta.*

— Id. Institut antiseïsmitcheskogo stroitel'stva : [*Publications*].

— Id. Institut botaniki : *Troudy instituta botaniki.*

— Id. Institut fizikii i geofizikii : *Troudy instituta fiziki i geofiziki.*

— Id. Institut geologii : *Troudy instituta geologii;* [*Publications*].

— Id. Institut khimii : *Troudy instituta khimii.*

— Id. Institut seïsmostoïkogo stroitel'stva : [*Publications*].

— Id. Institut zoologii i parazitologii : *Troudy instituta zoologii i parazitologii; Troudy mourgabskoï gidrobiologitcheskoï stantsii;* [*Publications*].

ALMA-ATA. — Académie des sciences du Kazakstan : *Izvestija Akademii nauk Kazakhskoï S. S. R.* (*Kazak S. S. R. gylym akademijasynyn Khabarlary*) (*Serija botaniki i potchvovodenija; Serija energetitcheskaja; Serija geologitcheskaja; Serija khimitcheskaja*); *Vestnik.*

— Id. Institut d'astrophysique : *Izvestija astrofizitcheskogo instituta; Troudy astrofizitcheskogo instituta.*

— Id. Institut de botanique : *Troudy instituta botaniki;* [*Publications*].

— Id. Institut de pédologie : *Potchvy Kazakhskoï S. S. R.*

— Id. Institut des sciences géologiques : [*Publications*].

— Id. Institut de zoologie : *Materialy po istorii fauny i flory Kazakhstana; Troudy Instituta zoologii;* [*Publications*].

— Id. Institut jadernai fiziki : *Troudy.*

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : *Azerbaïdjanskiï khimitcheskii journal; Doklady; Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoï S. S. R.* (*Serija biologitcheskikh i meditsinskikh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serija fiziko-tekhnitcheskikh i khimitcheskikh nauk; Serija geologo-geografitcheskikh nauk i nefti; Serija obchtchestvennykh nauk*).

— Id. Institut fizikii : *Troudy instituta fiziki.*

— Id. Institut geografii : *Troudy instituta geografii;* [*Publications*].

— Id. Institut geologii im. akad. Goubkina : [*Publications*].

— Id. Institut matematiki i mekhaniki : *Troudy Instituta matematiki i mekhaniki.*

— Id. Section des sciences agronomiques : [*Publications*].

DOUCHANBE. — Académie des sciences du Tadjikistan : *Doklady; Ejegodnik izdaniï; Izvestija* (*Otdelenie biologitcheskikh nauk; geologo-khimitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk*); [*Publications*].

— Id. Institut d'astrophysique : *Bioulleten' instituta astrofiziki; Troudy instituta astrofiziki.*

— Institut de géologie : *Troudy instituta geologii* (*Asarkhoi instituti geologija*).

EREVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady; Izvestija* (*biologitcheskie nauki; khimitcheskie nauki; obchtchestvennye nauki; Serija fizikomatematitcheskikh nauk; geologitcheskie i geografitcheskie nauki; Serija tekhnitcheskikh nauk*).

FROUNZE. — Académie des sciences de Kirghizie : *Izvestija* (*Seria estestvennijkh i tekhnitcheskikh nauk*); *Tematitcheskiï glas izdaniï...*; *Vestnik akademii nauk Kirgizskoï S. S. R.;* [*Publications*].

— Id. Institut fisiki, matematiki i mekhaniki : *Issledovanija po integro-differentsia'nijm ouravnenijam v Kirgizii;* [*Publications*].

— Id. Institut geologii : [*Publications*].

— Id. Institut khimii : [*Publications*].

— Id. Institut neorganitchskoï i fizitcheskoï khimii : [*Publications*].

— Id. Société de géographie : *Izvestija Kirgizskogo filiala vsesoiouznogo geografitcheskogo obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski; Kirgizskogo otdelenija vsesoiouznogo mineralogitcheskogo obchtchestva.*

— Id. Tjan'-Chan'skaja vysokogornoja fiziko-geografitcheskaja stantsija : *Otdel geografii.*

GORKI. — Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U. R. S. S. Université de Gorki : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedeniï* (*Radiofizika*).

KAZAN. — Ministerstvo vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovanija S. S. S. R. (Ministère de l'Instruction supérieure, moyenne et spéciale) : *Izvestia vyschikh outchebnykh zavedeniï (Matematika).*

— Université V. I. Oulianov-Lenine : *Outchenie zapiski; Troudy poteorii fil'tratsii i gidrodinamike neftjanogo plasta.*

— Id. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engel'gardta : *Bioulleten' astronomitcheskoï observatorii im. V. P. Engel' gardta.*

KHARKOV. — Ministerstvo vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovanija : *Cirkouljar.*

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi; Oukraïns'kiï khimitcheskii journal; Oukraïns'ka radians'ka enciklopedija.*

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï journal.*

— Id. Institut botaniki : *Flora U. R. S. R.; Oukraïns'kiï botanitchii journal.*

— Id. Institut elektrosvarki E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja svarka.*

— Id. Institut elektrotekniki : *Avtomatika.*

— Id. Institut fiziologii im. O. O. Bogomol'tsia : *Fiziologitchniï journal.*

— Id. Institut matematiki : *Oukrains'kiï matematitscheskiï journal.*

— Id. Institut mekhaniki : *Prikladna mekhanika.*

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Mikrobiologitchniï journal.*

— Id. Observatoire astronomique principal : *Izvestija glavnoï astronomitcheskoï Observatorii.*

— Id. Poltavskaja gravimetritcheskaja Observatorija. Voir POLTAVA.

— Id. Viddil fiziko-matematitchnikh nauk (Institut des sciences physico-mathématiques) : *Oukraïns'kiï fizitchniï journal.*

— Id. Viddil khimitchnikh i geologitchnikh nauk (Institut des sciences chimiques et géologiques) : *Geologitchniï journal.*

— Université : *Poublikatsii.*

— Id. Observatoire : *Tsirkouljar astronomitcheskoï observatorii Kievskogo.*

LENINGRAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : Voir MOSCOU.

— Gornyï Institut imeni G. V. Plekhanova (Institut des mines) : *Zapiski.*

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta (Serija biologii; Serija fiziki i khimii; Serija geologii i geografii; Serija matematiki, mekhaniki i astronomii).*

LVOV. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Universitet imeni Ivana Franko : *Visnik (Serija geologitchna).*

— Id. Astronomitcheskaja observatorija : *Cirkuljar.*

— Id. Laboratorija radiobiologii : *Biologitcheskoe deïstvie radiatsii.*

— Id. L'voskoe geologitcheskoe Obchtchestvo : **Paleontologitcheskii sbornik.**

— Id. Naoutchnaja biblioteka : *Petchatnye troudy.*

MINSK. — Académie des sciences de Biélorussie : *Doklady;* **Izvestija; Teplo-i massoperenos;** *Vestsi Akademii navuk B. S. S. R. (Seryja bijalagitchnykh navuk; Seryja fizika-tekhnitchnykh navuk); [Publications].*

— Id. Conseil scientifique pour la physique des corps solides : *Kristallizatsija i fazovye perekhody.*

— Id. Fundamental'naja biblioteka im. V. G. Belinkogo : *Bibliografija izdaniï Akademii nauk Belorusskoï S. S. R.*

— Id. Institut fiziologii : *Voprosy morfologii periferitcheskoï nervnoï sistemy.*

— Id. Institut torfa : *Khimija i genezis torfa i sapropeleï.*

MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiï journal; Astronomitcheskiï journal; Biofizika; Biokhimija; Citologija; Doklady; Fizika tverdogo; tela (Solid state physics); Fiziologija rasteniï; Fiziologitcheskiï journal S. S. S. R. Geokhimija; Geologija roudnykh mestorojdeniï:* **Geomagnatism i aeronomija;** *Izvestija (Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk : (Energetika i avtomatika;* **Energetika i transport;** *Metallurgija i gornoe delo; Mekhanika i machinostroenie;* **Tekhnitcheskaja kibernetika**); *Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geofizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; matematitcheskaja); Journal analititcheskoï khimii; Journal eksperimentalnoï i teoretitcheskoï fiziki; Journal fizitcheskoï khimii; Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii; Journal neorganitcheskoï khimii; Journal obchtcheï biologii; Journal obchtcheï*

khimii; Journal prikladnoï khimii; Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fiziki (PMTF); Journal strukturnoï khimii; Journal tekhnitcheskoï fiziki; Journal vyscheï nervnoï deiatel' nosti imeni I. P. Pavlova; Journal vytchislitel' noï matematiki i matematitcheskoï fiziki; Kinetika i Kataliz; Kolloidnyï journal; Kristallografija; Matematitcheskii sbornik; Mikrobiologija; Neftekhimija; Optika i spektroskopija; Ouspekhi fizicheskikh nauk; Ouspekhi khimii; Ouspekhi matematicheskikh nauk; Ouspekhi sovremennoï biologii; Paleontologitcheskiï journal; Potchvovedenie; Pribory i tekhnika eksperimenta; Prikladnaja matematika i mekhanika; Priroda; Radiobiologija; Radiokhimija; Radiotekhnika i elektronika tematitcheskiï plan; Teorija verojatnosteï i ee primenenija; Vestnik; Voprosy ikhtiologii; Vysokomolekuljarnye soedinenija; Zoologitcheskii journal.

— Id. Astronomitcheskii sovet (Conseil astronomique) : **Bioulleten' stantsii optitcheskogo nablioudenija iskousstvennykh spoutnikov Zemli spetsial'nyi vypousk**; *Peremennye zverdy* (*Bioulleten' izdavaemyl astronomitcheskim Sovetom*); [*Publications*].

— Id. Bibliothèque : *Biblioteka Akademii nauk S. S. S. R. v... godou*; [*Publications*].

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskiï cirkuljar.*

— Id. Comité d'État pour l'utilisation de l'énergie atomique (Gosoudarstvennijï komitet po ispol' zovaniou atomnoï energii) : *Atomnaja energija.*

— Id. Gosenergoizdat : *Elekritchestvo; Teploenergetika.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskiï ejegodnik S. S. S. R.; Bioulleten' instituta teoretitcheskoï astronomii; Efemeridy malykh planet.*

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija.*

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyï journal* (*Astronomija, fizika; geodezija; geografija; geologija; khimija; matematika*).

— Id. Institut ekonomiki : *Voprosy ekonomiki.*

— Id. Institut paléontologique : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta.*

— Id. Mourmanskiï morskoiï biologitcheskiï institut. Kolvskogo filiala im. S. M. Kirova A.N.S.S.S.R. : [*Publications*].

— Id. Observatoire astronomique de Crimée : Voir SIMIEZ.

— Id. Okeanografitcheskaja komissija : *Okeanologija.*

— Id. Section des sciences techniques : *Prikladnaija matematika i mekhanika.*

— Id. et Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika.*

— Id. et Institut de mécanique : *Injenernyï journal.*

— Id. Société panunioniste astronomo-géodésique : *Bioulleten' vsesoiouznogo astronomogeodezitcheskogo obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï journal.*

— Id. Société panunioniste d'entomologie : *Entomologitcheskoe obozrenie* (*Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.*).

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestija vsesoiouznogo geografitcheskogo obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo obchtchestva.*

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale des Bachkirs. Gorno-geologitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. Energetitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Id. Institut geologii : [*Publications*].

— Id. Institut geografii Sibiri i Dal'nego Vostoka : [*Publications*].

— Id. Institut lesa i drevesiny : [*Publications*].

— Id. Institut limnologitchesky : *Troudy limnologitcheskogo Instituta.*

— Id. Institut merzlotovedenija : [*Publications*].

— Id. Institut zemnoï kory : [*Publications*].

— Id. Sibirskii institut zemnogo magnetizma, ionosfery i pasprostranenija radiovoli : *Issledovanija po geomagnetizmou i aeronomii.*

— Id. Vostotchno-Sibirskiï biologitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Id. Vostotchno-Sibirskiï geologitcheskiï institut : [*Publications*].

— Id. Filiale de Iakoutsk : *Troudy Iakoutskogo filiala sibirskogo otdelenija.*

— Id. Id. Institut geologii [*Publications*].

— Id. Filiale de Karélie : [*Publications*].

— Id. Filiale d'Extrême-Orient Komarov : [*Publications*].

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk S. S. S. R.*

— Gidrometeoizdat (Direction générale du service hydrométéorologique) : *Meteorologija i gidrologija.*

— Ministerstvo sel'skogo khozjaïstva S. S. S. R. (Ministère de l'Agriculture) : *Vestnik sel'skokhoziaïstvennoï nauki.*

— Id. Vsesoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike, genetike i selektsii.*

— Ministerstvo zdravookhranenja S. S. S. R. (Ministère de la Santé publique) : *Sovetskaja medicina; Sovetskoe zdravookhranenie; Khirourgija.*

— Id. Khirourgitcheskoe obchtchestvo pirogova : *Vestnik khirourgii.*

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo obchtchestva ispytateleï prirody* (*Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï*); *Troudy...* (*Otdel biologitcheskiï*) (*Transactions*); *Zemlevedenie;* [*Publications*].

— Société mathématique : *Ouspekhi matematitcheskikh nauk; Troudy Moskovskogo matematitcheskogo obchtchestva.*

— Université : *Istorija i metodologija estestvennykh naouk* (*fizika*); *Vestnik Moskovskogo Universiteta* (Serija I : *Matematika, mekhanika;* Serija II : *Khimija;* Serija III : *Fizika, astronomija;* Serija IV : *Geologija;* Serija V : *Geografija;* Serija VI : *Biologija, potchvovedenija*).

— Id. Faculté de géologie : *Merzlotnye issledovanija.*

— Id. Naoutchno-issledovatel'skii Institut Eksperimental'nogo morfogeneza : *Troudy.*

— Université Lomonosof : *Voprosy antropologii;* [*Publications*].

— Id. Biologo-potchvennyï Fakul'tet : *Eksperimental'nyiï morfogenez.*

— Id. Institut astronomique Sternberg : *Soobchtchenija gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga* (*Communications*); *Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo Instituta imeni P. K. Chternberga.*

— Id. Vsesoiouznyï naoutchno-issledopatel'skiï kinofopoinstitut : [*Publications*].

NOVOSIBIRSK. — Filiale orientale de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne : *Geologija i geofizika; Izvestija Sibirskogo otdelenija Akademii nauk S. S. S. R.; PMTF, Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fiziki; Sibirskiï matematitcheskiï journal; Troudy v vsesoiouznogo sovechtchanija po analizou blagorodnykh metallov;* [*Publications*].

— Id. Commission pour la protection de la nature : **Okhrana prirody Sibiri i Dal'nego vostoka.**

— Id. Institut énergétique : *Troudy.*

— Id. Institut geologii i geofiziki : *Troudy.*

— Id. Institut gornogo dela : *Troudy.*

— Id. Institut khimitcheskoïkinetiki i gorenija so A.N.S.S.S.R.; Institut khimitcheskoïfiziki A.N.S.S.S.R. : [*Publications*].

— Id. Institut matematiki : [*Publications*].

— Id. Khimico-metallurgitcheskiï Institut : [*Publications*].

POLTAVA. — Académie des sciences de l'Ukraine. Observatoire gravimétrique : *Troudy Poltavskoï gravimetritcheskoï Observatorii.*

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnaia astronomitcheskaia Observatorija : *Izvestija; Troudy.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinatnu akademijas Vestis* (*Izvestija*); *Kimijas serija; Rosnik.*

— Id. Astrofizikas laboratorijas : *Zvaigznota debess.*

— Id. Institut elektronikii i vytchislitel'noï tekhniki : [*Publications*].

SIMIEZ. — Krymskaja astrofizitcheskaja Observatorija : *Izvestija.*

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie.*

— Id. Institut de biologie : *Doklady pervoï naoutchnoï konferentsii molodykh spetsialistov-biologov; Troudy instituta biologii;* [*Publications*].
— Id. Institut d'électrochimie : *Troudy instituta elektrokhimii.*
— Id. Institut des mines : *Troudy instituta gornogo dela.*
— Id. Komissija po okhrane prirody : *Okhrana prirody na Ourala; Troudy.*

TACHKENT. — Académie des sciences de l'Uzbekistan : *Doklady.*
— Id. Tachkentskaja astronomitcheskaja Observatorija : *Cirkuljar; Troudy.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Estonie : *Eesti loodus* (*Priroda Estonii*); *Emakeele Seltsi aastaraamat;* **Emaegkeele Seltsi bibliograafia**; *Publikatsii; Tematitcheskiï plan vypouska literatoury; Toimetised* (*Izvestija*) (*Biologie, sciences physico-mathématiques et techniques, sciences sociales*).
— Id. Institut de biologie expérimentale : *Eksperimentaalbioloogia Instituudi uurimused.*
— Id. Institut de géologie : *Geoloogia Instituudi uurimused* (*Troudy*).
— Id. Institut de médecine expérimentale et clinique : **Mikrobiologilised uurimused**; [*Publications*].
— Id. Société estonienne de géographie : *Eesti geograafia seltsi aastaraamat; Eeesti geograafia selti publikatsioonid.*
— Id. Tallinskogo botanitcheskogo sada : **Troudy.**

TARTU. — Académie des sciences de l'Estonie. Institut physique et astronomique (Füüsika ja astronoomia instituudi) : *Troudy sovechtchanija po serebristym oblakam; Uurimused* (*Troudy Instituta fiziki i astronomii*) (*Issledovanija po liouminestsentsii; Issledovanija po fizike atmosfery*).
— Id. Institut de zoologie et de botanique : **Botaanilised Uurimused** (**Botanitcheskie issledovanija**); *Metsanduslikud Uurimused.*
— Id. Société des sciences naturelles : *Geoloogiline kogumik* (*Geologitcheskii sbornik;*) *Loodusuurijate seltsi aastaraamat* (*Ejegodnik*).
— Id. Tartu astronoomia Observatooriumi : *Publikatsioonid.*

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija* (en langues russe et géorgienne).
— Id. Botanitcheskogo obchtchestva Grouzniskoï S. S. R. : **Vestnik.**
— Id. Institut de botanique : *Botanikos klausimai* (*Voprosy botaniki*); *Monografii; Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta;* [*Publications*].
— Id. Institut de chimie et électrochimie appliquées : *Troudy Instituta prikladnoï khimii i elektrokhimii.*
— Id. Institut de géophysique : *Ejegodnik* (*Geophysitcheskikh nablioudeniï*).
— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Instituta.*
— Id. Société de botanique : **Botanical excursions over Georgia.**
— Id. Vytchislitel'nogo Tsentra : *Troudy.*

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie : **Lietuvos fizikos rinkinys** (*Litovskiï fizitcheskiï sbornik*); *Lietuvos matematikos rinkings* (*Litovskiï matematicheskii sbornik*); *Lietuvos TSR mokslu Akademijos darbai* (*Troudy*) (Serija A, B, C).
— Id. Centrine Biblioteka : *Lietuvos TSR mokslu Akademijos darbuotoju knygu ir straipsniu bibliografija.*
— Id. Institut d'architecture et de constructions : *Gyvenamuju statybos klausimai* (*Questions de constructions d'habitations*).
— Id. Institut de botanique : [*Publications*].
— Id. Institut de géologie et de géographie (Geologijos ir geografijos Institutas) : *Geografinis metrastis; Geologitcheskaja izoutchennost S. S. S. R.; Moksliniai pranešimai* (*Wissenschaftliche berichte*) (*geologija, geografija*); **Troudy geodezicheskoi sektsii.**
— Id. Institut de médecine expérimentale : *Troudy* (*Revmatizm*).
— Id. Institut d'énergétique et d'électrotechnique : [*Publications*].
— Id. Institut de zoologie et de parasitologie : *Acta Parasitologica Lithuanica.*
— Université. Vilniaus astronomijos observatorija : *Astronomijos observatorijos biuletenis.*

VLADIVOSTOK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section de Sibérie. Filiale d'Extrême-Orient : [*Publications*].

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich » : *Bulletin.*
— Observatoire astronomique : *Bulletin.*
— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Vesnik* (*Bulletin*).
— Srpska akademija nauka i umetnosti (Académie serbe des sciences et des arts) : *Glasnik; Godišnjak* (*Annuaire*); *Posebna izdania* (*Monographies*) (*Odelienia prirodno-matematitchkikh nauka*).
— Id. Matematitchki Institut : *Publications de l'Institut mathématique.*
— Université. Faculté d'électrotechnique : *Posebna izdanja* (*Radovi zavoda za fiziku*); *Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*).
LJUBLJANA. — Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis.*
— Id. Razred za matematične, fizikalne in tehnične vede (Classis III) : *Dela.*
— Id. Razred za privodoslovne in medicinske vede (Classis IV : Institut za raziskovanje krasa) : *Poročila.*
SARAJEVO. — Institut géologique de Sarajevo : *Geološkog glasnika; Posebna izdanja* :
SKOPJE. — Université. Faculté des sciences : *Godichen zbornik* (*Annuaire*).
ZAGREB. — Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie : *Bulletin scientifique.*
— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*).
— Institut pour les recherches géologiques : *Geološki vjesnik.*

ASIE.

Chine.

PEKING. — Academia sinica : *Scientia sinica.*
— Chinese Society of civil engineering : *Tumu gongcheng xuebao* (*Chinese journal of civil engineering*).
— Chinese medical association : *Chinese medical journal.*
— *Acta anatomica sinica.*
— *Acta astronomica sinica.*
— *Acta biochimica et biophysica sinica.*
— *Acta biologiæ experimentalis sinica.*
— *Acta botanica sinica.*
— *Acta chimica sinica.*
— *Acta entomologica sinica.*
— *Acta geodetica et cartographica sinica.*
— *Acta geographica sinica.*
— *Acta geologica sinica.*
— *Acta geophysica sinica* (*Diqiu wuli xuebao*).
— *Acta mathematica sinica.*
— *Acta mechanica sinica.*
— *Acta meteorologica sinica.*
— *Acta microbiologica sinica.*
— *Acta palæontologica sinica.*
— *Acta pedologica sinica.*
— *Acta physica sinica.*
— *Acta physiologica sinica.*
— *Acta zoologica sinica.*
— *Chinese journal of mechanical engineering.*
— *Huaxue Tongbao* (*Chemistry*).
— *Ke Xue Tong Bao.*
— *Shuili Xuebao* (*Journal of hydraulic engineering*).
— *Vertebrata palasiatica.*

— *Zhong-Guo zao-chuan.*
— *Zhongguo Nongye Kexue.*
TAIPEI (FORMOSE). — Academia sinica. Institute of Zoology : **Bulletin.**
— Chinese chemical Society : *Chemistry; Journal.*

Inde.

AGRA. — University : *Journal of research.*
ALLAHABAD. — Hindi science Academy : *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika* (*The research journal of the Hindi science academy*).
— Mathematical Society : *Indian journal of mathematics.*
BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings* (Sections A, B).
CALCUTTA. — Indian institute for biochemistry and experimental medicine : *Annals of biochemistry and experimental medicine.*
— Zoological survey of India : *A four-year report.*
— Id. Indian Museum : *Records.*
CHANDIGARH. — Panjab University : *Research bulletin* (*science*).
NEW DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings* (A : *Physical sciences;* B : *Biological sciences*); *Year book.*
PONDICHÉRY. — Institut français : **Travaux de la section scientifique et technique.**

Iran.

HESSAREK. — Institut d'État des sérums et vaccins Razi : *Archives de l'Institut d'Hessarek.*

Israël.

JÉRUSALEM. — Israel medical association : *Israel medical journal.*
— Research council of Israel : *Bulletin* (Section A : *Chemistry,* puis *Israel Journal of chemistry;* Section B : *Zoology;* Section C : *Technology;* Section D : *Botany;* Section E : *Experimental medicine;* Section G : *Geo-sciences*).
TEL-AVIV. — Tel-Hashomer Hospital : **Proceedings.**

Japon.

ABUYAMA. — Kyoto University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological bulletin.*
FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of engineering : *Memoirs.*
— Id. Faculty of science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics*).
— Id. Research institute for applied mechanics : *Reports.*
HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (Serie A : *Mathematics, physics, chemistry*).
— Id. Research institute for theoretical physics : *Scientific reports.*
KANAGAWA-KEN. — Shibaura electric Co. : *Toshiba review.*
— Society for the research of physics-chemistry : *Science reports.*
KANAZAWA. — University. Faculty of science : *Sciences Reports.*
KAWASAKI-SHI. — Geological survey of Japan : *Bulletin; Reports.*
KYOTO. — Japan Society for testing materials : *Proceedings of the fifth Japan Congress on testing materials.*
— University : *Journal of mathematics of Kyoto University.*
— Id. Abuyama seismological Observatory : Voir ABUYAMA.
— Id. College of science : *Memoirs* (Series A, B).
— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin.*
— Id. Faculty of engineering : *Memoirs.*
— Id. Institute for chemical research : *Bulletin.*
MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma journal of medical sciences.*

NAGOYA. — University. Faculty of science. Mathematical institute : *Nagoya mathematical journal.*
— Id. Medical school : *Nagoya medical journal.*
OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical journal.*
— Id. Medical school : *Acta medicinæ Okayama.*
— Id. The Cancer Institute : [*Bulletin*].
OSAKA. — The light metal educational foundation : **Metallurgical abstracts on light metals and alloys.**
— University. College of general education : *Science reports.*
— Id. Department of mathematics : *Osaka mathematical journal.*
— Id. Faculty of engineering : *Technology reports of the Osaka University.*
— Id. Institute for protein research : *Memoirs.*
— Id. Institute of polytechnics : *Journal.*
SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of science : *Journal* (Series I : *Mathematics*); *Memoirs.*
SENDAL. — Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*
— Tôhoku University : *Science reports of the Tôhoku University* (1st Series : *Physics, Chemistry, Astronomy;* 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*); 6th Series : *Tôhoku mathematical journal.*
— Id. Biological Institute. The Mt Hakkoda botanical laboratory : *Ecological review.*
— Id. Faculty of engineering : *The technology reports of the Tôhoku University.*
— Id. Research Institutes : *Science reports* [Series A : *Physics, Chemistry and Metallurgy;* Series B : *Technology* (*the Reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*)].
SHIZUOKA. — University. Liberal arts and science Faculty : *Reports* (*section natural science*).
TOKYO. — Association of the research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese journal of tuberculosis.*
— Institute of electrical communication engineers of Japan (Denki-Tsushin-Gakkai) : *The journal.*
— Institute of electrical engineers of Japan (Denki Gakkai) : *The journal.*
— Japan Academy : *Proceedings.*
— Japan Gastro-Enterology Society : *The Japanese journal of gastro-enterology.*
— Japan Society of mechanical engineers : *Bulletin of J. S. M. E.*
— Jikei University. School of medicine : *Jikeikai medical journal.*
— Kyôiku University. Institute for optical research : *Science of light.*
— Mathematical Society of Jápan : *Journal.*
— Ministry of education. Bureau of higher education and science. Science information section : *Bibliographical list of japanese learned journals* (*natural and applied sciences*).
— National Institute of animal health (Norinsho kachikueisei shikenjo) : *Quarterly.*
— National Institute of health of Japan : *Japanese journal of medical science and biology.*
— National Institute of hygienic sciences : *Bulletin.*
— National science Museum : *Bulletin of the national science Museum; Natural science and Museums.*
— Nippon electrical Company : *N. E. C. research development.*
— Nippon telegraph and telephone public corporation. Electrical communication laboratory : *Review.*
— Ochanomizu University : *Natural science report.*
— Physical Society of Japan : *Journal;* [*Publications*].
— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô Daigakû Sugaku Zassi*).
— Science Council of Japan : *Annual report; Japanese journal of geophysics; Japanese journal of mathematics; Japanese journal of zoology.*
— Statistical standard bureau : *Monthly statistics of Japan.*
— Tokyo Shibaura electric : *Toshiba review.*
— Tokyo University of education : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute;* Section C : *Geology, mineralogy and geography*).

— Union of Japanese scientists and engineers : *Reports of statistical application research.*
— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers.*
— Id. Earthquake research Institute : *Bulletin.*
— Id. Faculty of engineering : *Journal.*
— Id. Faculty of science : *Journal* (Section I : *Mathematics, astronomy, physics, chemistry;* Section III : *Botany;* Section V : *Anthropology*).
— Id. Institute for infectious diseases : *The japanese journal of experimental medicine.*
— Id. Tokyo astronomical Observatory : *Annals; Bulletin of solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical bulletin.*
— Waseda University : *Reports of the Casting research laboratory.*
TSU CITY. — Prefectural University of Mie. School of medicine : *Mie medical journal.*
URAWA. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *Mathematics, physics and chemistry*).
YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical journal.*
— University. School of medicine : *Yokohama medical bulletin.*
YOKOSUKA. — Defense Academy : *Memoirs* (*Mathematics, physics, chemistry and engineerings*).

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales-memoires; Annales seismologiques; Bulletin climatologique mensuel.*

Thaïland.

BANGKOK. — Department of science. The ninth Pacific science Congress of the Pacific science association : *Proceedings.*
— National research council : *Journal.*

Viet Nam.

HUÉ. — Université. Faculté des sciences. Laboratoire de géologie : **Travaux de géologie.**
SAIGON. — Nha Giám-dôc Khi-Tûọng (Direction de la Météorologie) : *Thôi-tiêt Dại-lûọc Nguyêt-San* (*Résumé mensuel du temps*).

AFRIQUE.

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives.*
— Ministère de l'agriculture et de la réforme agraire. Service des forêts et de la D. R. S. : *Annales.*
— Université : *Publications scientifiques* (Série B : *Sciences physiques*).

République Arabe Unie.

CAIRO. — Egyptian Academy of Sciences : *Proceedings.*
— Geological survey and mineral research department : *Paper.*

Cameroun.

YAOUNDÉ. — Direction des mines et de la géologie : *Bulletins.*

Congo.

BRAZZAVILLE. — Institut de recherches scientifiques au Congo : *Bulletin.*
— Institut équatorial de recherches et d'études géologiques et minières : *Carte géologique de reconnaissance.*

Ghana.

ACCRA. — Ghana Academy of sciences : **Proceedings.**

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie malgache : *Bulletin.*
— Service géologique : *Annales géologiques de Madagascar.*

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical.*
RABAT. — Direction des mines et de la géologie : *Mines et géologie.*
— Id. Service géologique : *Notes et mémoires.*
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin; Comptes rendus des séances mensuelles; Mémoires* (*Botanique; Zoologie*); *Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (**Série biologie animale**; *Série botanique; Série géologie et géographie physique; Série zoologie*).
— Station de recherches forestières : *Annales.*

Ile Maurice.

PORT-LOUIS. — Meteorological department : *Meteorological observations and climatological summaries.*

Nigeria.

LAGOS. — Meteorological service : *Monthly weather report; Meteorological note.*

Rhodésie du Sud.

SALISBURY. — **The Central African Journal of Medicine.**

Sénégal.

DAKAR. — Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines; Tables*); *Initiations africaines; Mémoires.*

Sierra Leone.

LUNGI. — Meteorological department : *Monthly weather report* (Sierra Leone and Gambia).

Republic of South Africa.

BLOEMFONTEIN. — Nasional Museum : *Annual report.*
CAPE OF GOOD HOPE. — Voir **Grande-Bretagne** : HERSTMONCEUX. — Royal Observatory.
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*

Tanganyika.

DAR ES SALAAM. — Geological survey : *Records.*

Tunisie.

TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*
— Service géologique de Tunisie : *Annales des mines et de la géologie.*

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Academia argentina de geografia : *Anales.*
— Academia nacional de medicina : *Boletin.*
— Comision nacional de energia atomica : *Informe.*
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » e instituto national de investigacion de las ciencas naturales : *Revista.*
— Sociedad cientifica argentina : *Anales.*
— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Cursos y seminarios de matematica.*
CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Boletin; Miscelánea.*
LA PLATA. — Comision de investigacion cientifica : *Anales; Memoria.*
— Observatorio astronomico : *Information bulletin for the Southern hemisphere; Serie astronomica; Separata astronomica;* [*Publications*].
SAN JUAN. — Universidad nacional de Cuyo. Facultad de ingenieria y ciencias exactas, fisicas y naturales : *Acta Cuyana de ingenieria.*

Brésil.

BELO HORIZONTE. — Universidade de minas gerais : *Arquivos da Escola de veterinaria.*
CURITIBA. — Universidade. Instituto de geologia : *Boletim.*
PARA. — Ministerio da educaçâo e cultura. Universidade do Para : **Revista de ciencias biologicas.**
PÔRTO ALEGRE. — Museu Rio-Grandense de ciências naturais : *Iheringia* (*Botanica; Zoologia*).
RIO DE JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais.*
— Biblioteca nacional : *Anais; Exposicao lancamentos do ano* 1961.
— Instituto brasileiro de estudos afro-asiaticas : *Bibliografia afro-asiatica.*
SAO PAULO. — Fundacão Andrea e Virginia Matarazzo : *Folia clinica et biologica.*
— Instituto de medicina tropical de Sao Paulo : *Revista.*
— Sociedade de matematica : *Boletin;* [*Publications*].
— Universidade. Faculdade de higiene e saúde pûblica : *Arquivos.*
— Id. Faculdade de medicina veterinária : *Revista.*
— Id. Instituto astronômico e geofisico : *Anuário do Observatorio de S. Paulo; Boletim bibliografico e informativo.*

Canada.

MONTRÉAL. — Jardin botanique : *Mémoires.*
— Université : *Annuaire général.*
OTTAWA. — Department of mines and technical Survey. Dominion Observatory : *Contributions; Gravity map series;* [*Publications*].
— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Index of publications; Index to reports; Map; Memoirs; Miscelleneous report; Paper.*
— National Museum of Canada : *Anthropology papers; Bulletin* (*Anthropological series; Biological series; Contributions to zoology; Geological series*)*; National history papers.*
TORONTO. — Royal Canadian Institute : *Transactions.*
VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions;* [*Publications*].
— Dominion Observatories : *Contributions from the Dominion Observatory.*

Chili.

CONCEPCION. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin.*
— Universidad. Sociedad de biologia : *Boletin.*
VALPARAISO. — Departamento de navegacion e hidrografia de la Armada : *Boletin informativo.*
— Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso.*

Colombie.

BOGOTA. — Academia columbiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista.*
CHINCHINA. — Federacion nacional de cafeteros de Colombia : *Anuario meteorologico.*

Cuba.

LA HABANA. — Ministerio de industrias : *Nuestra industria; Revista tecnológica.*
— Ministerio de salud publica : *Cuadernos de historia de la salud publica.*
— Sociedad cubana de historia de la medicina : *Revista.*
— Université : *Universidad de La Habana.*
— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria.*

Équateur.

QUITO. — Universidad central del Ecuador. Instituto de ciencias naturales : *Ciencia y naturaleza.*

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and science service : *Bulletin; Educational leaflet; Geological survey, map and chart series; Report of the Commissioner's committee on museum resources.*
ARGONNE (ILLINOIS). — Argonne national laboratory (U. S. Atomic energy commission : *Annual report;* [*Publications*].
BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.
— History of science Society : *Isis.*
— Johns Hopkins University : *American journal of mathematics; Report of the Faculties and administration.*
BERKELEY. — University of California : *Publications in botany; in meteorology; in zoology.*
— Id. Ernest O. Lawrence radiation laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].
— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.
BLOOMINGTON. — Indiana University. Gœthe Link Observatory : *Publications; Reprint.*
BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dœdalus; Records.*
— University : *Astronomical contributions.*
BOULDER. — University of Colorado : *Bulletin.*
BROOKHAVEN. — Brookhaven national Laboratory. Brookhaven lecture series : *The History of cosmic rays and meteorites.*
CAMBRIDGE. — Cambridge communications : *Solid state abstracts.*
— Harvard astronomical Observatory : *Annual report.*
— Harvard College. Museum of comparative zoology : *Breviora; Bulletin.*
— Harvard College Observatory : *Harvard reprint.*
CANOGA PARK. — North american aviation (U. S. Atomic energy commission) : *Atomics international.*
CHICAGO. — Field Museum of natural history : *Publications* (*Botanical series*).
— Natural history Museum : *Annual report; Fieldiana* (*Anthropology; Botany; Geology; Zoology*); [*Publications*].
— University : *The astrophysical journal.*
COLUMBUS. — Battelle memorial Institute (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].
EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts; Journal; The Journal of organic chemistry* (Baltimore).
— American Society of mechanical engineers : *Applied mechanics reviews.*
EUGENE. — Oregon State system of higher education : *Condon lectures.*

GAINESVILLE. — University of Florida State museum : *Bulletin of the Florida State museum (Biological sciences).*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Bulletin.*

GOLDEN. — Colorado School of mines : *Bulletin.*

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The physical review; Physical review letters.*

LARAMIE. — University of Wyoming : *Contributions to geology.*

LINCOLN. — University of Nebraska. State Museum : *Bulletin; Special Publication.*

LOS ALAMOS. — University of California. Los Alamos scientific Laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : [*Publications*].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical club : *Castanea (Journal).*

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin; Contributions.*

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical journal.*

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Memoirs.*

— Yale University : *Publications in anthropology.*

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane studies in zoology.*

NEW YORK. — Academy of sciences : *Annals; The sciences; Transactions.*

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— The Ukrainian congress committee of America : *The Ukrainian bulletin.*

— Wenner-Gren foundation for anthropological research : *Report on the foundations activities for the year.*

OAK RIDGE. — U. S. Atomic energy commission : *Nuclear safety; Power reactor technology; Reactor materials; Reactor fuel processing; Research and development report;* [*Publications*].

— Id. Division of technical information : *Bulletin; Nuclear science abstracts; Proceedings; Radiation safety and control manual; Semi-Annual progress report; Technical report; Translation series;* [*Publications*].

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulæ naturæ; Proceedings.*

— American philosophical Society : *Proceedings; Transactions.*

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical reviews; Transactions.*

RALEIGH. — University of North Carolina. School of physical sciences and applied mathematics : *Research bulletin.*

READING. — *Addison-Wesley newsletter.*

ROCHESTER. — Université de Rochester : [*Publications*].

SAN FRANCISCO. — California Academy of sciences : *Occasional papers; Proceedings.*

STANFORD. — University : *Publications (geological sciences).*

— Id. Natural history Museum : *Microentomology; Report.*

UPTON. — Brookhaven national Laboratory (U. S. Atomic energy commission) : *Annual report; Brookhaven symposia in biology;* [*Publications*].

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— U. S. Atomic energy commission : *Doorway to legal news; Major activities in the atomic energy programs;* [*Publications*].

— Id. Joint Committee on atomic energy Congress of the United States : *Hearings before the committee;* [*Publications*].

— Id. National aeronautics and space administration : **Scientific and technical aerospace reports.**

— Department of agriculture. Agricultural research service : *Technical bulletin.*

— Id. Soil conservation service : *Soil conservation.*

— Id. Statistical reporting service : *Agricultural situation.*

— Department of commerce. National bureau of standards : *Monograph.*

— Id. Weather bureau : *Monthly weather review.*

— Department of the interior. Geological Survey : *Bulletin; Geophysical abstracts; Professional paper; Water supply paper.*

— National Academy of sciences : *International geophysics Bulletin; Proceedings.*
— Id. U. S. National committe for the International Geophysical Year : *IGY Bulletin; IGY rocket report; IGY satellite report (Rockets and satellites); IGY world date center A; IGY general report.*
— Id. National research council (U. S. Atomic energy commission) : *Nuclear science series;* [*Publications*].
— National Aeronautics and Space Administration (NASA) : **Scientific and technical aerospace reports.**
— National science foundation and atomic energy commission : *Journal-neorganitcheskoï khimii.*
— Id. Nautical almanac office : *The american ephemeris and nautical almanac; Astronomical papers.*
— Smithsonian Institution : *Annual report of the board of regents; Smithsonian miscellaneous collections;* [*Publications*].
— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics.*
— Id. U. S. National Museum : *Annual report; Bulletin; Proceedings.*
YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions.*

Iles Falkland.

Voir **Grande-Bretagne** : LONDON.

Mexique.

MEXICO. — Asociacion medica de los ferrocarriles nacionales : *Revista medica del hospital Colonia.*
— Comision nacional de energia nuclear : [*Publications*].
— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales; Bibliografia mineralogica de Mexico; Cartas geologica de Republica mexicana; Paleontologia mexicana.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*
— Institut français d'études andines : *Travaux.*
— Instituto de investigacion de los recursos marinos : **Boletin.**
— Ministerio de fomento y obras publicas. Direccion de mineria : *Boletin.*
— Id. Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : *Série memorandum.*
— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin.*
— Universidad nacional mayor de San Marcos. Facultad de ciencias : *Revista de ciencias.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones.*
— Fundation procardias : *Sistole.*
— Sociedad de biologia : *Archivos.*

Vénézuela.

CARACAS. — Academia de ciencias fisicas, matematicas y naturales : *Boletin.*
— Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*
— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica.*

OCÉANIE.

Australie.

ADÉLAÏDE. — Institute of medical and veterinary science : *Annual report of the council.*
— University : *The australian journal of experimental biology and medical science.*
BRISBANE. — University of Queensland (School of veterinary science) : *Papers.*
SYDNEY. — Observatory : *Astrographie catalogue* 1900.0 (*Sydney Section*); *Papers.*
— Royal Society of New South Wales : *Journal and proceedings.*

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science association : *Information bulletin.*
— Id. Tenth Pacific science congress : [*Publications*].
— Pacific science Council. Committee for the International Geophysical Year : Voir WASHINGTON.

Indonésie.

BOGOR. — Lembaga pusat penjelidikan alam (Kebun Raya Indonesia). Museum zoologicum Bogoriense : *Treubia.*
DJAKARTA. — Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia) : *Indonesian abstracts.*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de Hilbert et Bernays.*

Note (*) de Mlle **Ayda I. Arruda** et M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

On généralise un théorème de Hilbert et Bernays relatif aux k-transformées d'une formule du calcul des prédicats.

1. Dans une Note [1] récente, l'un de nous a introduit le concept de P_1-P_2-...-P_n-k-transformées d'une formule du calcul des prédicats. En utilisant ce concept on a énoncé un théorème d'où peuvent être déduits, de façon systématique, plusieurs des résultats concernant la logique mathématique, et qui est une généralisation d'un théorème de Hilbert et Bernays [2].

2. On nommera *lettre prédicative propre* une lettre prédicative d'ordre $n > 0$ et l'on nommera *calcul des prédicats avec q lettres prédicatives propres* un calcul des prédicats où les seules lettres prédicatives propres sont q lettres propres préfixées. Le calcul des prédicats avec k individus étant défini comme, par exemple, dans Kleene [3], le concept de calcul des prédicats avec q lettres prédicatives propres et k individus ($k \geq 1$) en résulte bien clairement. Le calcul des prédicats avec zéro lettre prédicative propre et k individus est, par définition, le calcul propositionnel (avec une définition appropriée des formules atomiques). On suppose que dans les P_1-P_2-...-P_n-k-transformées d'une formule sont supprimés les quantificateurs vides.

On en déduit :

Théorème 1. — *Si* $\Gamma \vdash F$ *dans le calcul des prédicats avec q lettres prédicatives propres* $P_1, P_2, \ldots, P_q$, *alors, des* P_1-P_2-...-P_n-k-*transformées de* Γ *on déduit les* P_1-P_2-....-P_n-k-*transformées de* F *dans le calcul des prédicats avec* $q - n$ *lettres prédicatives propres et k individus* ($n \leq q$).

3. A partir du théorème 1 on déduit, sans difficulté, entre autres, les résultats suivants :

Théorème 2 (Hilbert et Bernays). — *Si* $\Gamma \vdash F$ *dans le calcul des prédicats (classique), alors, les k-transformées de* F *peuvent être déduites dans le calcul propositionnel (classique) à partir des k-transformées de* Γ.

Théorème 3. — *N'importe quelle formule valable du calcul des prédicats a une thèse du calcul propositionnel comme afp* [4].

THÉORÈME 4. — *Le calcul des prédicats classique est consistant pour la transformation de la formule* A *en* $\neg$A, *est absolument consistant et est consistant au sens de Post; mais il n'est pas complet pour la transformation de la formule* A *en* $\neg$A, *n'est pas absolument complet et n'est pas complet au sens de Post.*

THÉORÈME 5. — *Pour toute formule valable dans le calcul des prédicats classique, où ne figurent pas de quantificateurs, il existe une démonstration composée seulement de formules sans quantificateurs.*

THÉORÈME 6. — *Toute formule valable dans le calcul des prédicats qui ne contient pas de quantificateurs, est cas particulier d'un schéma propositionnel valable dans le calcul classique des propositions.*

Le théorème 1 s'étend, sans difficulté, au calcul des prédicats avec identité, car il est possible de démontrer des propositions semblables aux théorèmes ci-dessus. Sont valables, aussi, entre autres, les suivants :

THÉORÈME 7. — *Soient* Γ, F *des formules du calcul des prédicats; alors, on a* $\Gamma \vdash F$ *dans le calcul des prédicats avec identité si, et seulement si,* $\Gamma \vdash F$ *dans le calcul des prédicats.*

THÉORÈME 8. — *Si la formule* F *ne contient pas le symbole* $=$ *et si* $\vdash F$ *dans le calcul des prédicats avec identité, alors,* $\vdash F$ *dans le calcul des prédicats.*

Le théorème 1 peut, encore, être étendu à d'autres systèmes logiques, comme, par exemple, le système intuitionniste. Ainsi, pour les calculs des propositions, des prédicats et des prédicats avec identité intuitionnistes, des résultats semblables aux précédents sont valables. Parmi de tels résultats on en détache ceux analogues aux théorèmes 7 et 8. Le théorème 1, avec des modifications convenables, a servi de base pour l'obtention de plusieurs résultats relatifs à certains systèmes logiques développés par l'un de nous en quelques Notes déjà publiées [5].

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1111. Les conventions et la terminologie ici adoptées sont celles de cette Note.

(2) D. HILBERT et P. BERNAYS, *Grundlagen der Mathematik*, 1, 1934, p. 119 et suiv. *Voir* aussi S. C. KLEENE, *Introduction to metamathematics*, 1952, p. 177-178.

(3) Ouvrage cité en (2).

(4) Dans l'énoncé de cette proposition et dans les théorèmes 4-6 nous avons adopté la terminologie de A. CHURCH, *Introduction to mathematical logic*, 1, 1956. *Voir*, en particulier les pages 181-185. Les théorèmes 3-6 sont démontrés, par Church, d'une façon un peu différente.

(5) N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 257, 1964, p. 3790 et 258, 1964, p. 27, 1111, 1366 et 3144.

(*Instituto de Matematica da Universidade do Paraná, Curitiba, Brésil.*)

ALGÈBRE. — *Sur les modules plats.*
Note (*) de M. **Daniel Lazard**, présentée par M. René Garnier.

Caractérisation des modules plats comme limites inductives de modules libres; applications aux algèbres tensorielles, symétriques et extérieures.

Dans cette Note A désigne un anneau unitaire non-nécessairement commutatif, et l'expression A-module signifie A-module à gauche unitaire.

Lemme 1. — *Si* M *est un* A-*module, les trois conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) M *est plat;*

(ii) *Si* $(e_i)_{i\in I}$ *et* (b_{ki}) $(k\in K,\ i\in I)$ *sont deux familles finies d'éléments de* M *et de* A *respectivement, telles que* $\sum_i b_{ki}e_i=0$ *pour tout* $k\in K$, *il existe un ensemble fini* J, *une famille* $(x_j)_{j\in J}$ *d'éléments de* M *et une famille* (a_{ij}) $(i\in I,\ j\in J)$ *d'éléments de* A *tels que* $e_i=\sum_j a_{ij}x_j$ *pour tout* i, *et que* $\sum_i b_{ki}a_{ij}=0$ *pour tout* k *et tout* j;

(iii) *Même condition que* (ii), *mais restreinte aux ensembles* K *à un seul élément.*

Il est évident que (ii) entraîne (iii), et il est connu ([1]) que (i) est équivalent à (iii). Montrons que (iii) entraîne (ii) par récurrence sur le nombre d'éléments de K :

Par (iii) appliqué aux familles $(e_i)_{i\in I}$ et $(b_{1i})_{i\in I}$, il existe $(e'_h)_{h\in H}$ et (c_{ih}) $(i\in I,\ h\in H)$ tels que $e_i=\sum_h c_{ih}e'_h$ pour tout i et que $\sum_i b_{1i}c_{ih}=0$ pour tout h; on a de plus $\sum_{i,h} b_{ki}c_{ih}e'_h=0$ pour tout $k\neq 1$. En appliquant l'hypothèse de récurrence on trouve l'existence des $(x_j)_{j\in J}$ et des (a'_{hj}) $(h\in H,\ j\in J)$ tels que $e'_h=\sum_j a'_{hj}x_j$ pour tout h et que $\sum_{i,h} b_{ki}c_{ih}a'_{hj}=0$ pour tout $k\neq 1$. En posant $a_{ij}=\sum_h c_{ih}a'_{hj}$, on voit que $e_i=\sum_j a_{ij}x_j$ pour tout i et que $\sum_i b_{ki}a_{ij}=0$ pour tout k et tout j.

C. Q. F. D.

Théorème 1. — *Soit* M *un* A-*module; pour que* M *soit plat, il faut et il suffit que, pour tout module de présentation finie* P *et pour tout homo-*

morphisme u *de* P *dans* M, *il existe un module libre* L *de rang fini, un homomorphisme* v *de* P *dans* L, *et un homomorphisme* w *de* L *dans* M, *tels que* $u = w_0 v$.

Montrons que la condition est nécessaire : Soient $(E_i)_{i\in I}$ un système fini de générateurs de P et $\left(\sum_i b_{ki}E_i = 0\right)_{k\in K}$ un système fini de générateurs des relations entre les E_i. Posons $e_i = u(E_i)$ pour tout i; on a $\sum_i b_{ki}e_i = 0$ pour tout k. On peut donc appliquer le lemme 1, (ii), qui nous fournit l'existence des familles (a_{ij}) et (x_j). Prenons pour L le module libre ayant pour base les indéterminées X_j, pour w l'homomorphsime défini par $w(X_j) = x_j$ et pour v l'homomorphisme défini par $v(E_i) = \sum_j a_{ij}X_j$; c'est bien un homomorphisme car $\sum_{i,j} b_{ki}a_{ij}X_i = 0$ pour tout k. On a bien $w_0 v = u$ car

$$w_0 v(E_i) = \sum_j a_{ij}x_j = e_i.$$

Pour montrer que cette condition est suffisante, le plus simple est de remarquer que la démonstration du théorème 2 ci-dessous montre que si M satisfait cette condition, il est limite inductive de modules libres, ce qui entraîne qu'il est plat.

Notons qu'on retrouve le résultat suivant :

Corollaire. — *Tout module plat de présentation finie est projectif.*

En effet, l'identité de M se factorise à travers un module libre.

Nous utiliserons le lemme bien connu suivant :

Lemme 2. — *Quelle que soit la suite exacte* $0 \to M \to N \to P \to 0$, *où* P *est de présentation finie et* N *de type fini,* M *est de type fini* [2].

Théorème 2. — *Pour qu'un module* M *soit plat, il faut et il suffit qu'il soit limite inductive suivant un ensemble filtrant d'un système inductif de modules libres de type fini.*

Il est bien connu que la condition est suffisante.

Réciproquement, considérons l'ensemble $E = M \times N$ produit de l'ensemble sous-jacent à M par un ensemble dénombrable, et l'homomorphisme de $A^{(E)}$ dans M qui envoie tout élément de E sur sa première projection dans M; soit R le noyau de cet homomorphisme. Ordonnons l'ensemble des couples (I, S) formés d'un sous-ensemble fini I de E et d'un sous-module de type fini S de $A^I \cap R$ de la manière suivante : (I, S) sera supérieur à (I', S') si $I \supset I'$ et $S \supset S'$. Cet ensemble est filtrant; si $(I, S) \geqq (I', S')$, il y a un homomorphisme canonique de $A^{I'}/S'$ dans A^I/S; ce système est inductif et a pour limite M [3].

Nous allons montrer que l'ensemble des couples (I, S) tels que A^I/S est un module libre est un sous-ensemble *cofinal* de l'ensemble de tous les couples (I, S). Soit donc (I, S) un couple quelconque. Il existe un module libre de type fini L tel que l'homomorphisme canonique de A^I/S dans M se factorise :

$$A^I/S \overset{\varphi}{\to} L \overset{\psi}{\to} M.$$

Appellons $(e_i)_{i\in I}$ l'image dans A^I/S de la base canonique de A^I et posons $f_i = \varphi(e_i)$ dans L. Soit B une base de L et B′ un sous ensemble de E disjoint de I, équipotent à B et ayant même image que B dans M. Posons $C = B' \cup I$. Comme L est de présentation finie, il peut s'écrire $L = A^C/T$, où l'image dans L de la base canonique de A^C est $B \cup (f_i)_{i\in I}$, et où T est un sous-module de type fini de $A^C \cap R$. On a évidemment $(C, T) \geqq (I, S)$, ce qui nous donne le résultat puisque A^C/T est libre.

Corollaire 1. — *Tout foncteur de la catégorie des modules dans elle-même qui transforme les modules libres de type fini en modules plats et qui commute avec les limites inductives filtrantes transforme les modules plats en modules plats.*

Dorénavant, A est un anneau commutatif.

Corollaire 2. — *L'algèbre tensorielle (resp. symétrique, extérieure) d'un module plat est un module plat.*

Corollaire 3. — *Si* A *est un anneau intègre, l'algèbre tensorielle (resp. symétrique, extérieure) d'un module plat est sans diviseurs de* o *(resp. intègre, sans torsion).*

Le corollaire 2 montre que ces trois algèbres sont sans torsion et en tensorisant par le corps des fractions de A on trouve le résultat.

Proposition 1. — *Pour qu'une injection* A-*linéaire* $u : M' \to M$ *se prolonge en une injection des algèbres tensorielles (resp. symétriques, extérieures) il suffit que* M/M' *soit plat.*

En effet, ce prolongement est une injection si M/M' est libre car la suite $o \to M' \to M \to M/M' \to o$ se scinde. On passe à la limite inductive comme dans le théorème 2.

Proposition 2. — *a. Si* A *est intègre et si* $u : M' \to M$ *est une injection* A-*linéaire, le noyau du prolongement de u aux algèbres tensorielles (resp. symétriques, extérieures) est contenu dans le sous module de torsion de l'algèbre tensorielle (resp. symétrique, extérieure) de* M′

b. Si l'algèbre tensorielle (resp. symétrique, extérieure) de M′ *est sans torsion, le prolongement de u est une injection.*

Soient U l'un quelconque des trois foncteurs envisagés et K le corps des fractions de A. Il suffit de remarquer que $1_K \otimes U(u) = U(1_K \otimes u)$ est une injection.

Remarque. — Si l'on ne suppose plus A intègre, et si M′ et M sont plats alors T (u) est une injection; si de plus A est sans **Z**-torsion, S(u) et $\Lambda(u)$ le sont aussi, par symétrisation (resp. antisymétrisation). On peut se demander si ces hypothèses peuvent être élargies.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Bourbaki, *Algèbre commutative*, chap. I et II, Hermann, Paris, 1961 (chap. I, § 2, n° 11, cor. 1 à la prop. 13).

(2) *Ibid.*, n° 9, lemme 9.

(3) *Ibid.*, ex. 10.

(3, *rue Boissonade, Paris*, 14e.)

ALGÈBRE. — *Sur les décompositions de morphismes dans les catégories à sommes ou à produits fibrés.* Note (*) de M. **René Pupier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On donne ici un critère d'existence des images d'un morphisme dans les catégories possédant des produits et des sommes fibrées. Dans une telle catégorie existe un « intervalle » où se trouvent toutes les décompositions triangulaires de morphismes.

1. Soit I un ensemble, qu'on munit de l'ordre discret et auquel on adjoint un plus grand élément ω et soit $\mathfrak{a} = \mathrm{Card}(I)$. On considère $I' = I \cup \{\omega\}$ comme une catégorie. Soit alors **C** une catégorie. On dit que **C** possède des $\mathfrak{a}$-*produits fibrés* si tout foncteur covariant $F : I' \to$ **C** possède une limite projective (cette propriété ne dépend que de $\mathfrak{a}$); si $M = F(\omega)$, cette limite projective est appelée *produit fibré au-dessus de* M. Si **C** possède des 2-produits fibrés, **C** possède des n-produits fibrés pour tout entier $n > 0$. Si **C** possède un objet final et des $\mathfrak{a}$-produits fibrés, les $\mathfrak{a}$-produits directs existent dans **C**. Dans ce qui suit, on se donne un univers $\mathfrak{U}$ et **C** est une $\mathfrak{U}$-catégorie. On utilisera l'axiome suivant : (E) *Pour tout objet* M *de* **C**, *les sous-objets de* M *forment un ensemble* S (M) *de* $\mathfrak{U}$.

On utilisera, de même, l'axiome dual (E'). Si **C** possède des 2-produits fibrés et un générateur [1], alors **C** possède la propriété (E).

Définition 1. — *Soit* **C** *une catégorie possédant un objet nul; on dit qu'un monomorphisme u de* **C** *est* normal [2] *si, pour tout morphisme f de même but que u et tel que* $g.f = 0$ *pour tout morphisme g tel que* $g.u = 0$, *f est factorisé par u.*

On dira qu'un épimorphisme de **C** est *conormal* s'il vérifie la propriété duale.

Si, en outre, **C** possède des 2-produits fibrés, tout morphisme de **C** possède un noyau [3].

Théorème 1. — *Soit* **C** *une catégorie possédant un objet nul et vérifiant* (E) *et soit* M *un objet de* **C**. *Si* **C** *possède des* Card (S (M))-*produits fibrés, tout sous-objet normal de* **C** *est un noyau.*

2. On dit que la catégorie **C** *possède des produits fibrés quelconques* si **C** possède des $\mathfrak{a}$-produits fibrés pour tout cardinal $\mathfrak{a}$ de $\mathfrak{U}$. Supposons qu'il en soit ainsi et que **C** vérifie (E). Soit $f : M \to N$ un morphisme de **C**. Le produit fibré au-dessus de N des sous-objets de N qui factorisent f existe et réalise une factorisation $f = i.p$ de f; i est un monomorphisme : le sous-objet de N équivalent à i se note $\mathrm{Im}(f)$ et s'appelle l'*image faible* de f.

Proposition 1. — *Soit* $f = i.p$ *la décomposition du morphisme f. Pour que i soit un bimorphisme, il faut et il suffit que f soit un épimorphisme. p est un épimorphisme.*

DÉFINITION 2. — *On dit qu'un épimorphisme* $g : M \rightarrow N$ *de* **C** *est* fort *si* $\mathrm{Im}(g) = 1_N$.

Tout bimorphisme fort de **C** est un isomorphisme; tout épimorphisme sectionnable est fort. On a alors le résultat suivant :

PROPOSITION 2. — *Le sous-objet* $\mathrm{Im}(f)$ *réalise l'unique décomposition* $f = i.p$ *telle que* p *soit un épimorphisme fort.*

On appelle *coimage forte* de f et l'on note $\overline{\mathrm{Coim}}(f)$ l'objet quotient de M équivalent à p. On a ainsi une décomposition carrée $f = \mathrm{Im}(f).\bar{f}.\overline{\mathrm{Coim}}(f)$, où $\bar{f}$ est un isomorphisme.

Lorsque **C** vérifie des propriétés duales des précédentes, on obtient une décomposition duale du morphisme f, à l'aide d'une coimage faible $\mathrm{Coim}(f)$ et d'une image forte $\overline{\mathrm{Im}}(f)$ de f. On a alors le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *Soit* **C** *une catégorie vérifiant* (E) *et* (E') *et possédant des sommes et produits fibrés quelconques et soit* $f : M \rightarrow N$ *un morphisme de* **C**.

a. Les décompositions $f = \mathrm{Im}(f).f.\overline{\mathrm{Coim}}(f)$ et $f = \overline{\mathrm{Im}}(f).\underline{f}.\mathrm{Coim}(f)$ *existent; si* $f = i.p$, *où* i *est un monomorphisme et* p *un épimorphisme, on a* $\mathrm{Im}(f) \leqq i \leqq \overline{\mathrm{Im}}(f)$ *et* $\mathrm{Coim}(f) \leqq p \leqq \overline{\mathrm{Coim}}(f)$.

b. Si **C** *possède un objet nul, on a*

$$\overline{\mathrm{Im}}(f) \leqq \mathrm{Ker}(\mathrm{Coker}(f)) \text{ et } \overline{\mathrm{Coim}}(f) \leqq \mathrm{Coker}(\mathrm{Ker}(f)).$$

c. Pour que les deux décompositions de f [*indiquées en* (*a*)] *coïncident pour tout* f, *il faut et il suffit que tous les épimorphismes* (*ou tous les monomorphismes*) *de* **C** *soient forts.*

3. Soit **C** une catégorie possédant un objet nul, des 2-produits et des 2-sommes fibrées. Alors tout sous-objet normal de **C** est un noyau et tout objet quotient conormal de **C** est un conoyau : il existe une correspondance bijective entre les sous-objets normaux et les objets quotients conormaux de **C**. On obtient ainsi le théorème d'homomorphie suivant :

THÉORÈME 3. — *Soit* **C** *une catégorie possédant un objet nul, des 2-sommes fibrées et des produits fibrés quelconques; les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. Tous les épimorphismes forts de **C** *sont conormaux;*

b. Pour tout morphisme f *de* **C**, *on a* $\mathrm{Coker}(\mathrm{Ker}(f)) \doteq \overline{\mathrm{Coim}}(f)$.

DÉFINITION 3. — *On dit que la catégorie* **C** *est une* F-catégorie *si* **C** *possède un objet nul, des sommes et des produits fibrés quelconques.*

S'il en est ainsi, les sommes et produits directs quelconques existent dans **C**.

THÉORÈME 4. — *Si la catégorie* **C** *possède un objet nul, des produits fibrés quelconques et des sommes directes quelconques et si* **C** *vérifie* (E) *et* (E'), *alors* **C** *est une* F-*catégorie.*

On dit qu'un épimorphisme $p : M \rightarrow N$ de **C** est *universel* si, pour tout morphisme $f : X \rightarrow N$, le produit fibré (K, f', p') de M et X au-dessus

de N est tel que $p' : K \to X$ soit un épimorphisme. On a alors une propriété analogue à celle de la catégorie des demi-groupes ([4]) :

THÉORÈME 5. — *Soit* **C** *une* F-*catégorie où tout épimorphisme conormal est universel et soit f un morphisme de* **C**. *Alors le noyau de l'épimorphisme p tel que* $\mathrm{Coim}(f) = p.\mathrm{Coker}(\mathrm{Ker}(f))$ *est* o.

Pour que, pour tout morphisme f de **C**, p soit un monomorphisme, il faut et il suffit que tout épimorphisme de **C** soit conormal.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) On utilise la terminologie de A. GROTHENDIECK, *Sur quelques points d'algèbre homologique* (*Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221).

(2) A. G. KUROSH, A. H. LIVSHITS et E. G. SHULGEIFER, *Zur Theorie der Kategorien* (*Mathematische Forschungsberichte*, Berlin, 1963).

(3) B. ECKMANN et P. J. HILTON, *Math. Ann.*, 151, 1963, p. 150-186.

(4) E. S. LYAPIN, *Math. Sbornik*, 20, 1947, p. 497-515.

(*Département de Mathématique, Faculté des Sciences,*
15, quai Claude Bernard, Lyon, 7e.)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Perturbations singulières.* Note (*) de Mlle **Denise Huet**, transmise par M. Jean Leray.

On obtient quelques résultats sur la convergence, quand $\varepsilon \to 0$, dans les espaces $L^p(\Omega)$, de la solution u_ε de l'équation elliptique $-\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = h$, satisfaisant à des conditions aux limites générales homogènes ou non homogènes.

1. *Notations et hypothèses.* — Soit Ω un ouvert borné de R^n dont la frontière Γ est une variété indéfiniment différentiable de dimension $n-1$.

Soit p réel avec $1 < p < +\infty$. Si G est un ouvert quelconque (éventuellement R^n) on désigne par $W_p^s(G)$, pour s entier $\geqq 0$, l'espace de Sobolev des distributions $u \in L^p(G)$ telles que $D^k u \in L^p(G)$, pour $|k| \leqq s$, muni de sa topologie habituelle. Si $G = \Omega$ ou bien $G = R^n$, pour s réel $\geqq 0$ ([1]), $s = k + 1 - \theta$, k entier $\geqq 0$, $0 < \theta < 1$, on définit $W_p^{k+1-\theta}(G)$, de façon qu'il coïncide algébriquement et topologiquement avec l'espace de traces $T(p, \alpha; W_p^{k+1}(G), W_p^k(G))$ parcouru par $u(0)$ lorsque u varie en satisfaisant à

$$t^\alpha u \in L^p(0, +\infty; W_p^{k+1}(G)), \qquad t^\alpha \frac{du}{dt} \in L^p(0, +\infty; W_p^k(G)), \qquad \text{avec} \quad \alpha = \theta - \frac{1}{p} \text{ ([2])}.$$

Enfin, pour s réel < 0 et $G = R^n$, $W_p^s(R^n)$ est le dual de $W_{p'}^{-s}(R^n)$, avec $(1/p) + (1/p') = 1$.

On considère l'opérateur différentiel d'ordre $2m$:

$$(1) \qquad A = \sum_{|\alpha| \leqq 2m} a_\alpha(x) D^\alpha,$$

où les $a_\alpha(x)$ sont des fonctions indéfiniment différentiables dans l'adhérence $\overline{\Omega}$ de Ω, et m opérateurs frontières :

$$(2) \qquad B_j = \sum_{|\beta| \leqq m_j} b_{j\beta}(x) D^\beta$$

d'ordre $m_j \leqq 2m-1$, $j = 1, 2, \ldots, m$, à coefficients $b_{j\beta}$ indéfiniment différentiables sur Γ.

On fait sur les opérateurs A et B_j les hypothèses suivantes :

H_1 : A est elliptique dans $\overline{\Omega}$ [et proprement elliptique ([3]) si $n = 2$].

H_2 : le système $\{B_j\}_{j=1}^{j=m}$ est normal au sens de Aronszajn-Milgram ([4]).

H_3 :

$$\frac{(-1)^m A_{2m}(x; \xi)}{|A_{2m}(x; \xi)|} \neq 1$$

pour tout $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n)$ réel $\neq 0$ et tout $x \in \overline{\Omega}$, où

$$A_{2m}(x; \xi) = \sum_{|\alpha| = 2m} a_\alpha(x) \xi^\alpha.$$

H_4 : En tout point $x \in \Gamma$, soit ν la normale à Γ intérieure à Ω, et $\xi \neq 0$ un vecteur tangent à Γ, et soient $t_k^+(\xi;\lambda)$ les m racines à parties imaginaires positives du polynome en t :

$$(-1)^m A_{2m}(x;\xi + t\nu) - \lambda,$$

où λ est un nombre réel $\geqq 0$ quelconque. Alors les polynomes en t :

$$B_{j,m_j}(x;\xi + t\nu) = \sum_{|\beta|=m_j} b_{j,\beta}(x)\,(\xi + t\nu)^\beta \qquad (j = 1, \ldots, m)$$

sont linéairement indépendants modulo le polynome

$$\prod_{k=1}^{m}(t - t_k^+(\xi;\lambda)) \quad (^5).$$

Sous ces hypothèses, d'après les résultats d'Agmon [6], pour λ réel suffisamment grand, soit $\lambda > \lambda_0$, le résolvent R_λ, de la réalisation $\mathcal{A}$ [7] de l'opérateur A dans $L^p(\Omega)$, existe. Soit $\varepsilon_0 = 1/\lambda_0$. On désigne par I l'intervalle $]0, \varepsilon_0[$.

2. Théorème. — *Soit* A *l'opérateur différentiel défini par* (1) *et* $\{B_j\}_{j=1}^{j=m}$ *un système de m opérateurs frontières définis par* (2). *On suppose que les hypothèses* H_1 *à* H_4 *sont satisfaites.*

Soient r *réel* $\geqq 0$, p *réel avec* $1 < p < +\infty$, $r - 1/p$ *non entier pour* $p \neq 2$.

On se donne pour $\varepsilon \in I$, f_ε, h_ε *et* h *dans* $W_p^r(\Omega)$, *telles que, quand* $\varepsilon \to 0$:

1° $\varepsilon f_\varepsilon \to 0$ *dans* $W_p^r(\Omega)$.

2° $h_\varepsilon \to h$ *dans* $W_p^r(\Omega)$.

On se donne aussi $g_j \in W_p^{2m+r-m_j-1/p}(\Gamma)$ [8], $j = 1, \ldots, m$.

Si dans ces conditions u_ε *est l'élément* [9] *de* $W_p^{2m+r}(\Omega)$ *qui vérifie*

$$(3) \qquad -\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = \varepsilon f_\varepsilon + h_\varepsilon \qquad (\varepsilon \in I);$$

$$(4) \qquad B_j u = g_j \quad \text{sur } \Gamma \qquad (j = 1, \ldots, m; \varepsilon \in I),$$

alors, quand $\varepsilon \to 0$:

(i) $u_\varepsilon \to h$ *dans* $L^p(\Omega)$, et $\varepsilon u_\varepsilon \to 0$ *dans* $W_p^{2m}(\Omega)$.

(ii) u_ε *ne tend pas vers* h, *en général, dans* $W_p^r(\Omega)$, *mais pour tout ouvert borné* $\mathfrak{A}$ *avec* $\overline{\mathfrak{A}} \subset \Omega$, $u_\varepsilon \to h$ *dans* $W_p^r(\mathfrak{A})$ *et* $\varepsilon u_\varepsilon \to 0$ *dans* $W_p^{2m+r}(\mathfrak{A})$.

Démonstration. — Dans le cas homogène ($g_j = 0$, $j = 1, \ldots, m$), le point (i) se démontre facilement en utilisant les propriétés du résolvent R_λ de $\mathcal{A}$ établies dans Agmon [6]. Le point (ii) s'obtient d'abord pour *r* entier, par récurrence sur *r*, puis, pour *r* réel, en utilisant les propriétés des espaces d'interpolation et un résultat de [10].

Le cas non homogène s'en déduit alors immédiatement, car, sous les hypothèses du théorème, d'après les résultats de [11], il existe $w \in W_p^{2m+r}(\Omega)$, vérifiant $B_j w = g_j$ sur Γ, pour $j = 1, \ldots, m$.

On obtient ainsi une généralisation de certains résultats établis dans [12] dans le cas $p = 2$.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Pour la définition des espaces W_p^s (G), *s* réel, *voir* J. L. Lions et E. Magenès, *Annali di Pisa*, 15, 1961, p. 39 à 101.

(2) Pour les propriétés de ces espaces de traces, *voir* J. L. Lions, *Annali di Pisa*, 13, 1959, p. 389-403.

(3) *Voir* M. Schechter, *Comm. Pure Appl. Math.*, 12, 1959, p. 457-486 et S. Agmon, A. Douglis et L. Nirenberg, *Comm. Pure Appl. Math.*, 12, 1959, p. 623 et 727.

(4) *Voir* N. Aronszajn et N. A. Milgram, *Rend. Circ. Mat. Palermo*, 2, 1952, p. 1-61.

(5) H_1 implique, en faisant $\lambda = 0$, que le système B_j, $j = 1, \ldots, m$ recouvre A.

(6) *Voir* Agmon, *Comm. Pure Appl. Math.*, 15, 1962, p. 119-147.

(7) $\mathcal{A}$ est l'opérateur non borné dans $L^p(\Omega)$, dont le domaine $\mathcal{D}_{\mathcal{A}}$ est formé des $u \in W_p^{2m}(\Omega)$ qui vérifie $B_j u = 0$ sur Γ pour $j = 1, \ldots, m$, défini par $\mathcal{A}u = Au$, pour $u \in \mathcal{D}_{\mathcal{A}}$.

(8) Γ étant isomorphe à R^{n-1}, ces espaces sont parfaitement définis.

(9) L'élément ainsi défini est unique : *voir* (6) ainsi que Agmon et L. Nirenberg, *Comm. Pure Appl. Math.*, 16, 1963, p. 121-239 et J. L. Lions et E. Magenès, *J. Analyse Math.*, Jérusalem, 1963, p. 165-188.

(10) D. Huet, *Perturbations singulières relatives au problème de Dirichlet dans un demi-espace*, à paraître aux *Annali di Pisa*, lemme 2.2.

(11) S. V. Uspenskii, *Doklady*, 132, 1960, p. 60-62.

(12) D. Huet, *Ann. Fourier*, 10, 1960, p. 1-96.

(86, *rue Félix-Faure, Nancy.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Q-solutions fortes d'équations différentielles opérationnelles non linéaires.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Solutions presque périodiques et pseudo-aléatoires d'une classe d'équations différentielles opérationnelles non linéaires par la méthode des approximations successives.

1. Données du problème. — *a. Données spatiales.* — Soit H un espace de Hilbert muni d'un produit scalaire $\langle \mid \rangle$ et d'une norme $\| \ \|$. A est un opérateur linéaire de H dans H, non nécessairement borné, autoadjoint et strictement positif ($A \geq \alpha I$, où $\alpha > 0$). On munira le domaine $\mathcal{D}(A)$ de la norme du graphe $\{\|h\|^2 + \|Ah\|^2\}^{1/2}$, ce qui en fait un espace de Hilbert. B est un opérateur non linéaire dérivant d'un opérateur p-linéaire $\mathcal{L}$ par la formule $Bh = \mathcal{L}(h, \ldots, h)$. On suppose que l'opérateur $\mathcal{L}$ possède la propriété suivante : *si $h_i \in \mathcal{D}(A^{\theta_i})$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$, alors $\mathcal{L}(h_1, \ldots, h_p) \in H$ est bien défini, avec $\|\mathcal{L}(h_1, \ldots, h_p)\| \leq \beta \|A^{\theta_1} h_1\| \ldots \|A^{\theta_p} h_p\|$ où $0 \leq \theta_i \leq \Theta < 1$ et où β est une constante indépendante des h_i.*

b. Données temporelles. — On désigne par $\overline{R}^+$ la demi-droite compactifiée des nombres réels positifs, par $\mathbf{C}(0, \infty; H)$ l'espace des fonctions $f(t)$ définies sur $\overline{R}^+$, à valeurs dans H, bornées et continues dans $\overline{R}^+$. Cet espace sera muni de la norme $|||f||| = \sup_t \|f(t)\|$, $t \in \overline{R}^+$. D'autre part, on considère l'espace de Besicovitch $\mathcal{B}^2(0, \infty; H)$, l'espace de Bass $\mathcal{T}(0, \infty; H)$ et l'ensemble $\tilde{Q}(0, \infty; H)$ qui sont définis dans [(1), (5) et (6)].

On donne une $\tilde{Q}$-fonction $f(t)$ continûment dérivable et telle que $f(t)$ et sa dérivée $f'(t)$ appartiennent à l'espace $\mathbf{C}(0, \infty; H)$. L'espace vectoriel $\mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$ engendré par la $\tilde{Q}$-fonction $f(t)$ est bien défini dans (6). On considère l'espace vectoriel $\mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H) \cap \mathbf{C}(0, \infty; H)$ muni de la norme $||| \ |||$; c'est un espace de Banach [*cf.* (6)].

2. Lemmes. — Nous aurons à utiliser les trois lemmes suivants :

a. Lemme A. — *Si $g(t) = A^\Theta f(t) \in \mathbf{C}(0, \infty; H) \cap \tilde{Q}(0, \infty; H)$, alors*

(i) $A^\theta f(t) \in \mathbf{C}(0, \infty; H) \cap \mathcal{A}(g; \mathcal{T}, H)$, *si* $0 \leq \Theta < 1$;

(ii) $B f(t) \in \mathbf{C}(0, \infty; H) \cap \mathcal{A}(g; \mathcal{T}, H)$.

b. Lemme B. — *Considérons la suite des nombres positifs $\{s_n\}$ satisfaisant à l'inégalité de récurrence suivante :*

$$s_{n+1} \leq s_0 + (s_n)^p \qquad (p > 1).$$

Si $s_0 < (p-1)/p\,(1/p)^{1/(p-1)}$, alors $s_n \leq S \equiv (1/p)^{1/(p-1)}$ pour tout n.

c. Lemme C. — *Si $0 \leq \theta < 1$, alors $\int_0^\infty \|A^\theta e^{-tA}\|\,dt < \infty$.*

Pour démontrer ce dernier lemme, on utilise une représentation spectrale [4] de l'opérateur autoadjoint A :

$$A = \int_\alpha^\infty \lambda \, dE_\lambda,$$

où $\{E_\lambda\}$ est une décomposition de l'unité.

Par définition même de l'opérateur $A^\theta e^{-tA}$, on a

$$A^\theta e^{-tA} = \int_\alpha^\infty \lambda^\theta e^{-\lambda t} \, dE_\lambda.$$

D'où :

$$\| A^\theta e^{-tA} \| \leqq \begin{cases} \left(\dfrac{\theta}{e}\right)^\theta \dfrac{1}{t} & \text{pour } t \in \overline{R}^+, \\ \alpha^\theta e^{-\alpha t} & \text{pour } t \geqq \dfrac{\theta}{\alpha}. \end{cases}$$

Par suite, si $0 \leqq \theta < 1$, on a

$$K(\theta) \equiv \int_0^\infty \| A^\theta e^{-tA} \| \, dt \leqq \left(\frac{\theta}{e}\right)^\theta \frac{1}{1-\theta} \left(\frac{\theta}{\alpha}\right)^{1-\theta} + \frac{1}{\alpha^{\theta-1}} e^{-\theta}.$$

Nous poserons $K = \sup_\theta K(\theta)$, où $\theta \in [0, \Theta]$.

3. Q-SOLUTIONS D'ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES OPÉRATIONNELLES LINÉAIRES. — Considérons le problème de Cauchy suivant :

$$u'(t) + A u(t) = f(t),$$
$$u(0) + a \in \mathcal{D}(A).$$

THÉORÈME. — *Ce problème admet une solution et une seule $t \to u(t)$ ayant les propriétés suivantes :*

(*a*) *$u(t)$ est une application continue de $\overline{R}^+$ dans $\mathcal{D}(A)$, une fois continûment différentiable de $\overline{R}^+$ dans H;*

(*b*) *$u'(t)$ et $A^\theta u(t)$ sont des éléments de $\mathcal{A}(f; \mathcal{T}, H)$ si $0 \leqq \theta \leqq 1$.*

Démonstration. — Considérons l'opérateur autoadjoint strictement négatif $\Lambda = -A$. Cet opérateur possède les propriétés suivantes :

(i) Λ est fermé, de domaine $\mathcal{D}(\Lambda)$ dense dans H;

(ii) $\lambda I - \Lambda$ est inversible pour $\text{Ré}\lambda > -\alpha$;

(iii) La norme de l'opérateur résolvant $R(\lambda, \Lambda) = (\lambda I - \Lambda)^{-1}$ vérifie l'inégalité :

$$\| R(\lambda, \Lambda) \| \leqq \frac{1}{\text{Ré}\lambda + \alpha} \quad \text{si } \text{Ré}\lambda > -\alpha,$$

D'après le théorème de Hille-Yosida [*cf.*, par exemple, [2]], cet opérateur Λ est le générateur infinitésimal d'un semi-groupe d'opérateurs contractants et fortement continus $G(t) = e^{t\Lambda}$. Dès lors, la proposition (*a*) est classique [théorème de Phillips [3]]. L'opérateur de Green attaché à ce

problème de Cauchy est $\mathcal{G}(t, s) = G(t-s)$, et la solution est donnée explicitement par

$$u(t) = G(t)a + \int_0^t G(t-s) f(s)\, ds,$$

avec

$$u'(t) = A\, G(t)\, a + \int_0^t G(t-s) f'(s)\, ds + G(t) f(0).$$

Dès lors, la proposition (*b*) est une conséquence du lemme C [*cf.* ([5])].

4. Q-SOLUTIONS D'ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES OPÉRATIONNELLES NON LINÉAIRES. — Considérons le problème de Cauchy suivant :

$$u'(t) = -A\,u(t) + B\,u(t) + f(t),$$
$$u(0) = a \in \mathcal{D}(A).$$

On peut transformer ce problème en un problème d'équation intégrale opérationnelle

$$(\star\star) \qquad u(t) = G(t)a + \int_0^t G(t-s) f(s)\, ds + \int_0^t G(t-s)\, B\, u(s)\, ds.$$

a. Position du problème. — On cherche une solution $u(t)$ *de l'équation* $(\star\star)$ *telle que* $A^\theta u(t) \in \mathfrak{A}(f; \mathfrak{T}, H) \cap \mathbf{C}(0, \infty; H)$ *pour tout* $\theta \in [0, 1[$.

b. Théorème d'unicité. — Dans cette classe de solutions, la solution du problème posé, si elle existe, est unique.

Démonstration. — Soient $u(t)$ et $v(t)$ deux solutions de $(\star\star)$. On va montrer que $w(t) = v(t) - u(t) = 0$ *pour* $t \in [0, t_0]$ où $t_0 > 0$ est assez petit, mais non nul. Pour simplifier le calcul, supposons que $\theta_i = \theta$ pour tout i. Posons $M = \sup\{|||A^\theta u|||, |||A^\theta v|||\}$. Nous avons

$$\| A^\theta w(t) \| \leq \int_0^t \| A^\theta G(t-s) \| . \| B\, v(s) - B\, u(s) \|\, ds$$

et, par suite,

$$\| A^\theta w(t) \| \leq \gamma \int_0^t (t-s)^{-\theta} \| A^\theta w(s) \|\, ds, \qquad \text{avec} \quad \gamma = \beta p M^{p-1}.$$

Prenons $t_0 = [(1-\theta)/2\gamma]^{1/(1-\theta)}$ et posons

$$m = \sup_{0 \leq t \leq t_0} \| A^\theta w(t) \|,$$

nous obtenons $m \leq (1/2)\, m$, ce qui montre que $m = 0$.

Prenons maintenant t_0 comme instant initial, on montrera que $w(t) = 0$ pour $t_0 < t < 2t_0$ et ainsi de suite. Par conséquent, $u(t) = v(t)$ pour $0 \leq t \leq nt_0$. Faisons tendre n vers ∞, et la proposition est ainsi démontrée.

c. Théorème d'existence. — Si a et f (t) sont « assez petits » (cf. ci-dessous), l'équation intégrale $(\star\star)$ *admet une solution* $u(t)$ *(et une seule) dans la classe considérée.*

Démonstration. — On va construire une solution de l'équation intégrale non linéaire (★★) par approximations successives, en posant

$$u_0(t) = G(t)\,a + \int_0^t G(t-s)\,f(s)\,dt,$$

$$u_{n+1}(t) = u_0(t) + \int_0^t G(t-s)\,B\,u_n(s)\,ds \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Si $f(t)$ et a sont suffisamment petits de telle sorte que

$$|||A^0 u_0||| \leq M_0 < \frac{p-1}{p}\left(\frac{1}{pK\beta}\right)^{\frac{1}{p-1}},$$

alors on démontre, en utilisant les trois lemmes A, B, C, et les résultats du paragraphe 3, que :

(i) les approximations peuvent se construire indéfiniment;

(ii) $A^0 u_n(t)$ est un élément de l'espace $\mathcal{A}(f;\, \mathcal{L},\, H) \cap C(0, \infty;\, H)$;

(iii) $A^0 u_n(t)$ convergent dans cet espace vers une fonction $A^0 u(t)$;

(iv) la fonction $u(t)$ vérifie l'équation (★★).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) J. Bass, *Bull. Soc. math. Fr.*, 91, 1963, p. 39-61.

(2) E. Hille et R. S. Phillips, *Functional Analysis and Semi-Groups*, 1957.

(3) R. S. Phillips, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 74, 1953, p. 199-221.

(4) F. Riesz et Sz. Nagy, *Leçons d'Analyse fonctionnelle*, 1955.

(5) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3800.

(6) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3161.

(162, *boulevard du Montparnasse, Paris*, 14e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Surconnexions. Propriétés générales.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, transmise par M. Louis Antoine.

Définition et étude des surconnexions d'ordre q semi-holonomes, holonomes et symétriques, ces dernières introduites dans un article antérieur [1]. Propriétés des géodésiques d'ordre supérieur.

On supposera toutes les données différentiables (c'est-à-dire C^∞).

1. Rappels [1]. — Soit $E \to V_n$ un fibré vectoriel réel sur une variété V_n, de dimension n; $\mathcal{D}^q E$ (prolongement holonome de E) est le fibré vectoriel, ensemble des q-jets des germes de sections de E; par récurrence, on définit le *prolongement non holonome* $\tilde{\mathcal{D}}^q E = \mathcal{D}^1(\tilde{\mathcal{D}}^{q-1} E)$ et le *prolongement semi-holonome* $\overline{\mathcal{D}}^q E$, noyau de la projection

$$\mathcal{D}^1(\overline{\mathcal{D}}^{q-1} E) \to \overline{\mathcal{D}}^{q-2} \otimes T^*$$

[on désigne par $T(V_n)$ et $T^*(V_n)$ ou plus brièvement par T et T^* le fibré tangent à V_n et son dual; on pose $\mathcal{D}^0 E = E$]. On a la suite exacte :

$$0 \to E \otimes \left(\overset{q}{\otimes} T^*\right) \to \overline{\mathcal{D}}^q E \to \overline{\mathcal{D}}^{q-1} E \to 0;$$

une *connexion semi-holonome* d'ordre q sur le fibré $E \to V_n$ est une scission de cette suite exacte; c'est donc un relèvement : $\overline{\mathcal{D}}^{q-1} E \to \overline{\mathcal{D}}^q E$. On définit l'espace $\overline{T}_q(V_n)$ des vecteurs tangents semi-holonomes d'ordre q par $\overline{T}_q(V_n) = (\overline{T}^{q*}(V_n))^*$ et l'espace $T_q(V_n) = (T^{q*}(V_n))^*$ des vecteurs holonomes, où $\overline{T}^{q*}(V_n)$ [resp. $T^{q*}(V_n)$] est l'espace des covitesses semi-holonomes (resp. holonomes) d'ordre q sur V_n. On a

$$\overline{T}_q(V_n) = (\overline{\mathcal{D}}^{q-1} T^*(V_n))^*.$$

Par dualité, on déduit qu'une connexion semi-holonome d'ordre q sur $T^*(V_n)$ est une projection : $\overline{T}_{q+1} \to \overline{T}_q$; cette connexion est dite *symétrique* [2] si elle projette T_{q+1} sur T_q; une connexion est holonome si elle relève $\mathcal{D}^{q-1} E$ dans $\mathcal{D}^q E$.

2. Définition 1. — *Une surconnexion semi-holonome* $\overline{S}_q$ *d'ordre q, sur* V_n *est définie par un morphisme* $\overline{\varphi}_{q+1} : \overline{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$ *de fibrés vectoriels tel que* $\overline{\varphi}_{q+1} i_{q+1}$ *soit l'application identique de* $T(V_n)$ *(où* i_{q+1} *est l'injection :* $T(V_n) \to \overline{T}_{q+1}(V_n)$], *où, ce qui est équivalent,* $\overline{S}_q$ *est définie par un relèvement* $\overline{\varphi}_q$ *de* $T^*(V_n)$ *dans* $\overline{\mathcal{D}}^q T^*(V_n)$.

Une surconnexion *holonome* est définie par un relèvement de $T^*(V_n)$ dans $\mathcal{D}^q T^*(V_n)$, une surconnexion *symétrique* par une projection $T_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$ [ce sont ces dernières qui sont définies dans [1]]. Pour $q = 1$, les surconnexions semi-holonomes sont les connexions affines au sens usuel.

Une suite $(\overline{C}_q, \ldots, C_1)$ de connexions d'ordre q, $q-1$, ..., 1 sur T^* définit par projections successives une surconnexion semi-holonome.

Définition 2. — *Une surconnexion sera dite simple si elle est engendrée par une suite de connexions, prolongements successifs d'une connexion d'ordre* 1 (*c'est-à-dire si la connexion* $\overline{C}_s$ *est définie par l'opérateur* ∇^s, *où* ∇ *est la dérivation covariante définie par* C_1).

Proposition 1. — *Toute surconnexion* $\overline{S}_q$ *d'ordre* q *induit une surconnexion* $\overline{S}_k$ *d'ordre* k $(1 \leq k < q)$.

En effet, si $k < q$, on compose l'injection canonique $\overline{T}_{k+1} \to \overline{T}_{q+1}$ avec $\overline{\varphi}_{k+1}$; la surconnexion $\overline{S}_k$ sera appelée projection de $\overline{S}_q$.

Lemme 1. — *Une suite* $(C_1, \ldots, \overline{C}_q)$ *de connexions sur* $T^*(V_n)$ (*et en particulier une surconnexion simple*) *définit un isomorphisme de* $\overline{\mathcal{D}}^q T^*$ *sur* $\bigoplus_{s=1}^{q+1} \left(\bigotimes^s T^*\right)$.

Chaque $\overline{C}_s$ définissant la décomposition $\overline{\mathcal{D}}^s T^* = \overline{\mathcal{D}}^{s-1} T^* \oplus \left(\bigotimes^{s+1} T^*\right)$.

Donc si l'on se fixe une surconnexion simple $\overline{S}_q^0$ (qu'on appellera *surconnexion de référence*) toute section de $\overline{\mathcal{D}}^q T^*$ est définie par une suite $(a_1, a_2, \ldots, a_{q+1})$ de champs de tenseurs sur V_n, a_k étant de type $(0, k)$. Toute surconnexion $\overline{S}_q$ est alors définie par une suite de relèvements de T^* dans $\bigotimes^s T^*$ $(s = 2, \ldots, q+1)$, c'est-à-dire par une suite $(\rho_2^1, \ldots, \rho_{q+1}^1)$ de champs de tenseurs, ρ_k^1 étant de type $(1, k)$; la surconnexion $\overline{S}_q$ coïncide avec $\overline{S}_q^0$ si et seulement si les champs ρ_k^1 sont nuls, car $\overline{S}_q^0$ relève le champ a_1 dans $(a_1, 0, \ldots, 0)$. Étant donnée une surconnexion quelconque $\overline{S}_q$, si l'on prend pour $\overline{S}_q^0$ la surconnexion définie par les prolongements successifs de la projection S_1 de $\overline{S}_q$, le champ ρ_2^1 est nul.

Théorème 1. — *Une surconnexion semi-holonome* $\overline{S}_q$ *est déterminée par sa projection d'ordre* 1 *et une suite* $(\rho_3^1, \ldots, \rho_{q+1}^1)$ *de champs de tenseurs sur* V_n *de types* $(1, 3), \ldots, (1, q+1)$. *Pour que la surconnexion soit simple, il faut et il suffit que ces champs de tenseurs soient nuls.*

Théorème 2. — *Toute surconnexion* S_q *peut être définie par une suite* $(C_1, \ldots, \overline{C}_q)$ *de connexions d'ordres* 1, ..., q.

Soit $\overline{S}_q$, de projection S_1, définie par les champs de tenseurs $\rho_3^1, \ldots, \rho_{q+1}^1$; toute connexion $\overline{C}_s$ associe à la section $(a_1, \ldots, a_{s+1})$ de $\overline{\mathcal{D}}^s T^*$ le champ de tenseurs $b_{s+1} = a_{s+1} + R_{s+1}^s(a_s) + \ldots + R_{s+1}^1(a_1)$, où R_{s+1}^k est un champ de tenseurs de type $(k, s+1)$; considérons alors la surconnexion $\overline{S}'_q$ définie par la suite $(C_1, \ldots, \overline{C}_q)$ où $C_1 = S_1$ et $\overline{C}_s$ est déterminée par $R_{s+1}^1 = \rho_{q+1}^1$; les surconnexions $\overline{S}_q$ et $\overline{S}'_q$ sont identiques.

3. Toute connexion C_1 du premier ordre définit en chaque $x \in V_n$ une bijection de l'espace $T_x^q(V_n)$ des vitesses d'ordre q, d'origine x, sur le produit $T_x^{(1)} \times \ldots \times T_x^{(q)}$, où chaque facteur est identique à $T_x(V_n)$; en

effet, si D/dt est la dérivée covariante le long d'un chemin $\nu : I \to V_n$ [où I est un intervalle de R contenant o et $\nu(0) = x$], la vitesse $v_0^q = j_q^0 \nu$ est déterminée par la suite de vecteurs :

$$v_0, \quad \left(\frac{D}{dt} v_t\right)_{t=0}, \quad \ldots, \quad \left(\frac{D^{q-1}}{dt^{q-1}} v_t\right)_{t=0},$$

où $v_t = j_t^1 \nu$. Si l'on affecte le facteur $T_x^{(s)}$ du *poids* s [*cf.* ([1])], à toute suite $(s_1, \ldots, s_p)$ d'entiers positifs telle que $s_1 + \ldots + s_p = q$, on associe l'application $P_{s_1 \ldots s_p}$ (dite de poids q) : $T_x^q(V_n) \to \overset{p}{\otimes} T_x(V_n)$ définie par

$$P_{s_1 \ldots s_p}(v_0^q) = u_{s_1} \otimes \ldots \otimes u_{s_k} \otimes \ldots \otimes u_{s_p}, \qquad \text{où} \quad u_{s_k} = \left(\frac{D^{s_k - 1}}{dt^{s_k - 1}} v_t\right)_0.$$

Lemme 2. — *Il existe une application canonique* $\Psi_x^q : T_x^q(V_n) \to (\overline{T}_q(V_n))_x$.

Considérons, en effet, une fonction numérique f sur V_n, définie au voisinage de x; en désignant par $\mathfrak{T}_t$ la restriction à ν de tout champ de tenseurs sur V_n et en posant $\nabla^0(\mathfrak{T}) = \mathfrak{T}$ (où ∇ est la dérivation covariante associée à C_1), on a

$$\frac{df(\nu(t))}{dt} = \langle (df)_t, v_t \rangle \qquad \text{et} \qquad \frac{d^q f(\nu(t))}{dt^q} = \sum_{s=1}^{q} \langle (\nabla^{q-s} df)_t, A_s^{q-s}(v_t^q) \rangle,$$

où A_q^{q-s} est une application de poids q : $T_{x_t}^q(V_n) \to \overset{q-s+1}{\otimes} T_{x_t}(V_n)$ définie par la relation de récurrence :

$$A_q^{q-s}(v_t^{q-1}) = A_{q-1}^{q-1-s}(v_t^{q-1}) \otimes v_t + \frac{D}{dt}[A_{q-1}^{q-s}(v_t^{q-1})]$$

à partir de la formule

$$\frac{d}{dt}\langle \mathfrak{T}_t, X_t^1 \otimes \ldots \otimes X_t^k \rangle = \langle (\nabla \mathfrak{T})_t, X_t^1 \otimes \ldots \otimes X_t^k \otimes v_t \rangle + \left\langle \mathfrak{T}_t, \frac{D}{dt}(X_t^1 \otimes \ldots \otimes X_t^k) \right\rangle$$

pour tout champ de tenseurs $\mathfrak{T}$ de type (o, k) et toute suite $X_t^1, \ldots, X_t^k$ de champs de vecteurs le long de ν. En particulier,

$$A_q^0(v_t^q) = \frac{D^{q-1}}{dt^{q-1}} v_t \qquad \text{et} \qquad A_q^{q-1}(v_t^q) = \overset{q}{\otimes} v_t.$$

L'application $\Psi_x^q = \sum_{s=1}^{q} (A_q^{q-s})_0$ est à valeurs dans $\bigoplus_{s=1}^{q} \left(\overset{s}{\otimes} T_x\right)$, c'est-à-dire dans $(\overline{\mathcal{O}}^{q-1} T_x^*)^* = (\overline{T}_q(V_n))_x$. Toute surconnexion S_q définissant une application $\overline{\varphi}_{q+1} : \overline{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$, on déduit :

Proposition 2. — *Toute surconnexion semi-holonome* $\overline{S}_q$ *définit un morphisme d'espaces fibrés* $\Theta^{q+1} : T^{q+1}(V_n) \to T(V_n)$.

On définit encore les *géodésiques d'ordre* q de $\overline{S}_t$ comme les courbes paramétrisées ν telles qu'en chacun de leurs points, on ait $\Theta^{q+1}(v_t^{q+1}) = 0$. Étant donnée $\overline{S}_q$, si l'on prend pour C_1 sa projection S_1, cette surconnexion

est définie (théorème 1) par les champs de tenseurs $(\rho_3^1, \ldots, \rho_{q+1}^1)$; la section a_1 de $T^*(V_n)$ étant relevée dans $(a_1, o, \rho_3^1(a_1), \ldots, \rho_{q+1}^1(a_1))$, l'équation des géodésiques est

$$A_{q+1}^0(v_t^{q+1}) - \rho_3^1[A_{q+1}^2(v_t^{q+1})] - \ldots - \rho_{q+1}^1[A_{q+1}^q(v_t^{q+1})] = o.$$

En particulier, pour la surconnexion simple engendrée par C_1 on a : $(D^q/dt^q)(v_t) = o$. *Donc si* $\overline{S}_q$ *est simple, les géodésiques de sa projection* $\overline{S}_k(k = 1, \ldots, q-1)$ *sont aussi les géodésiques de* $\overline{S}_q$.

Étant donnée une géodésique de la connexion C_1, de paramètre τ, si l'on effectue le changement de paramètre : $\tau = \varphi(t)$, de la relation $(D/d\tau)(v_\tau) = o$, on déduit

$$\frac{D^q}{dt^q}(v_t) = \frac{\varphi^{(q+1)}}{\varphi^{(1)}} v_t, \qquad \text{où} \quad \varphi^{(q+1)} = \frac{d^{q+1}\varphi}{dt^{q+1}}.$$

Proposition 3. — *Parmi les géodésiques de la surconnexion simple* $\overline{S}_q$, *on obtient les courbes déduites des géodésiques de sa projection* S_1 *par le changement de paramètre* $\tau = \varphi(t)$ [*où* $\varphi(t)$ *est un polynome de degré* $\leq q$].

Ces géodésiques correspondent aux conditions initiales :

$$\left(\frac{D^s v_t}{dt^s}\right)_0 = \lambda_s u \quad (s = o, \ldots, q-1), \qquad \text{où} \quad u \in T_x(V_n).$$

En particulier, si $\tau = t^q/q!$, la vitesse v_0^q appartient au noyau $\mathcal{C}_x^q$ de la projection $T_x^q \to T_x^{q-1}$ et l'on retrouve ([1]) qu'il existe un voisinage $\mathcal{U}'$ de O_x dans T_x^q tel que $\mathrm{Exp}_x | \mathcal{U}' \cap \mathcal{C}_x^q$ soit un difféomorphisme (où Exp_x : $\mathcal{U} \subset T_x^q \to V_n$ est défini par $\mathrm{Exp}_x(v_0^q) = \nu_{v_0^q}(\sqrt[q]{q!})$, $\nu_{v_0^q}(t)$ étant la géodésique correspondant à v_0^q).

Pour $q = 2$, on a un mouvement « uniformément varié ». Les vitesses satisfaisant la condition : $[(D/dt)\, v_t]_0 = -(\sqrt{2}/2)\, v_0$ constituent l'image réciproque de x par Exp_x (cette image réciproque devant être une variété de dimension n, puisque Exp_x est de rang n) : ces géodésiques « uniformément variées » sont donc les seules géodésiques fermées issues de x contenues dans $\mathcal{U}'$.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) *Sur la géométrie des prolongements* (à paraître dans *Coll. Inter. C. N. R. S.*, Grenoble, 1963).

([2]) E. Feldman, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 693-698.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur une équation de convolution.*
Note (*) de M. **Irwin Feinberg**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous nous proposons de résoudre le problème suivant qui apparaît dans certains domaines de la physique et en particulier en cristallographie. Nous traitons en détail seulement le cas d'une dimension, mais toutes les idées développées ici s'appliquent sans changement à n dimensions. Soit

(1) $$P(x) = \sum_{k=-N+1}^{N-1} p_k\, e^{i2\pi k.x}, \qquad p_{-k} = p_k \geqq 0.$$

Nous cherchons une fonction $f(x) \geqq 0$ telle que

(2) $$f(x) = \sum_{k=-N+1}^{N-1} f_k\, e^{i2\pi k.x}, \qquad f_{-k} = \overline{f}_k, \qquad |f_k|^2 = p_k.$$

Les conditions (2) sont nécessaires et suffisantes pour que la fonction $f(x)$, réelle et périodique, soit telle que

(3) $$P(x) = f \star \tilde{f} = f(x) \star f(-x) = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} f(\xi)\, f(\xi + x)\, d\xi.$$

Il est évident que

(4) $$0 \leqq \sqrt{p_0} = |f_0| = \left| \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} f(x)\, dx \right| \leqq \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |f(x)|\, dx.$$

On démontre facilement que

(5) $$\left| \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} f(x)\, dx \right| = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |f(x)|\, dx$$

si, et seulement si, signe $(f) = \text{Cte}$. C'est dire que le choix de $f(x) \geqq 0$ correspond à un minimum absolu de la fonctionnelle

$$\|f\|_{L_1} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} |f(x)|\, dx$$

entre toutes les fonctions $f(x)$, réelles et périodiques, telles que $P(x) = f(x) \star f(-x)$. Il n'y a pas de raison d'espérer trouver, en général, une fonction $f(x) \geqq 0$ telle que (3) soit exact, mais nous pouvons toujours chercher un minimum absolu de $\|f\|_{L_1}$. On pourrait chercher directement

un minimum de

$$\left\|\frac{f}{C}\right\|_{L_1} \doteq \sum_{\nu=0}^{M} (1)^{\nu} \binom{\frac{1}{2}}{\nu} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{f^2}{C^2}\right)^{\nu} dx, \qquad \text{où} \quad C = |f_0| + 2\sum_{j=1}^{N-1} |f_j|.$$

On trouve les équations

$$0 = \sum_{\substack{M \geq \nu \geq k \geq 1 \\ r_1 + \ldots + r_{2k-1} = j}} \frac{k(-1)^{\nu+k}}{C^k} \binom{\frac{1}{2}}{\nu} \binom{\nu}{k} \sqrt{p_{r_1} \cdots p_{r_{2k-1}}} \sin(\theta_{r_1} + \ldots + \theta_{r_{2k-1}} - \theta_j),$$

$j = 1, \ldots, N-1$, pour les phases $\theta_1, \ldots, \theta_{N-1}$ inconnues. Nous transformons le problème de façon à pouvoir appliquer la méthode de Lagrange.

Considérons l'ensemble des distributions [1] périodiques de période 1, et en particulier le sous-ensemble de toutes les combinaisons linéaires

$$Z = \sum_{k=1}^{M} b_k \delta_{a_k}$$

des translatées de la distribution δ qui assigne, à chaque $\varphi(x)$, infiniment différentiable, le nombre $\varphi(0)$. Z assigne, à chaque $\varphi(x)$, le nombre

$$\sum_{k=1}^{M} b_k \varphi(a_k),$$

où les b_k sont des nombres fixés à l'avance. Prenons $f(x)$ de la même forme que (2). Nous construisons une distribution

$$Z = \sum_{j=-N}^{N-1} \zeta_j \delta_{\frac{j}{2N}}$$

qui a, comme coefficients de Fourier $F_k(Z)$, $k = -N+1, \ldots, N-1$, exactement les valeurs f_k. En plus, $F_{-N}(Z) = F_N(Z) = 0$, et tous les autres coefficients $F_r(Z)$ sont trouvés par répétition infinie des coefficients $F_{-N}(Z), \ldots, F_N(Z)$ en bloc :

$$F_r(Z) = F_k(Z), \qquad -N \leq k \leq N, \qquad r \equiv k \pmod{2N}.$$

En fait, il suffit de prendre $\zeta_j = f(j/2N)/2N$, $j = -N, \ldots, N-1$. De $P(x)$ construisons la distribution

$$R = \sum_{j=-N}^{N-1} \rho_j \delta_{\frac{j}{2N}}, \qquad \text{où} \quad \rho_j = \frac{P\left(\frac{j}{2N}\right)}{2N}.$$

Donc $R = Z \star \tilde{Z}$ et nous obtenons les $N+1$ équations

$$(6) \qquad \rho_k = \sum \zeta_r \zeta_s, \qquad r - s \equiv k \pmod{2N},$$

à 2N inconnues $\zeta_{-N}, \ldots, \zeta_{N-1}$. Ces équations sont équivalentes à la seule équation $P(x) = f(x) \star f(-x)$. Nous cherchons encore un minimum, mais cette fois-ci nous remplaçons $\|f\|_{L_1}$ par

(7) $$\|Z\| = \sum_{j=-N}^{N-1} |\zeta_j| \doteq C \sum_{\nu=0}^{M} \sum_{j=-N}^{N-1} (-1)^\nu \left(1 - \left(\frac{\zeta_j}{C}\right)^2\right)^\nu,$$

$C = (1/2N) \sum_{k=-N+1}^{N-1} + \sqrt{p_k}$. Il faut remarquer que, si $f(x) \geqq 0$, alors $f_0 \geqq 0$. Donc nous prenons $f_0 = +\sqrt{p_0}$. En cherchant un minimum nous prenons $\zeta_j = f_0/2N$ comme première approximation.

A n dimensions nous avons au lieu de (6) le système :

(8) $$\rho_K = \sum \zeta_H \zeta_{H'}, \qquad H - H' \equiv K \pmod{2N},$$

où

$$H = (h_1, \ldots, h_n), \qquad H' = (h'_1, \ldots, h'_n), \qquad K = (k_1, \ldots, k_n),$$

et

$$2N = (2N_1, \ldots, 2N_n).$$

Au lieu de (7) nous avons

(9) $$\|Z\| = \sum_H |\zeta_H|.$$

La seule différence entre le cas à une dimension et celui à n dimensions est le nombre des variables. Nous pouvons même traiter les symétries des distributions Z en supposant que le nombre des équations de restrictions reste toujours inférieur au nombre des variables de $\|Z\|$. Sinon, comme exemple, dans le cas de centro-symétrie, nous ne pouvons plus appliquer la méthode de Lagrange. Cependant nous avons encore un problème du minimum, et il peut se résoudre par la méthode développée par Freeman, Sime, Bennett et Dakin ([2]).

Notons que la relation

$$F(Z) = \begin{cases} f_k, & r \equiv k \pmod{2M} \\ O, & r \not\equiv k \pmod{2M} \end{cases}$$

est vraie pour chaque entier $M \geqq N$, et que

$$\|Z\| \to \|f\|_{L_1} \quad \text{quand} \quad M \to \infty.$$

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) L. Schwartz, *Méthodes mathématiques dans les sciences physiques.*

([2]) *Linear programming in the solution of crystal structures, Abstracts of the communications* (*6th International Congress and Symposium. International Union of Crystallography*), Rome, septembre 1963, p. A 188.

(*Institut Blaise Pascal, Paris.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Ondes associées à la propagation des solides dans les fluides.* Note (*) de M. **Paul Renaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le paradoxe de d'Alembert constitue une divergence D 1 entre l'expérience et ses représentations. Elle est liée à la formation des sillages. La propagation des poissons qui ne laissent pas de sillages et celle des bateaux présentent une autre divergence D 2. On interprète D 1 par D 2 en envisageant des ondes associées à la propagation des poissons. On en signale les traces sur les animaux et sur leurs photographies.

D 1. Les spécialistes de la « Résistance des fluides non visqueux » [(1), (2)] utilisent les équations d'Euler et rejettent comme un paradoxe leur conséquence signalée par d'Alembert : « La pression totale exercée sur le solide n'a pas de composante s'opposant au mouvement (3) ». Un bateau dépense en effet une énergie très supérieure à celle qui est absorbée par la viscosité. Elle est dispersée dans le sillage.

D 2. Pour un batiment courant de longueur L un déplacement égal au dixième de L à chaque seconde correspond à une vitesse élevée, tandis qu'un poisson qui parcourt 10 L par seconde a une vitesse normale. Le principe de similitude indique que cette différence D 2 dans les effets doit être associée à une différence D_0 dans les causes. On la trouve en associant au mouvement des poissons un groupe d'ondes convenables qui restitue à l'arrière l'énergie qu'il met en réserve à l'avant. La proposition d'Alembert peut leur être appliquée car ils ne laissent pas de sillage appréciable et se propagent comme le train d'ondes associé au photon ou comme une onde sonore qui ne se disperserait pas.

Le prélèvement de l'énergie qu'on peut opérer avec des moyens rudimentaires sur une onde organisée est démontré sans ambiguïté par des films récents où des sportifs, debout sur une planche, chevauchent *l'énergie* d'une vague, laissant loin derrière eux les particules qu'elle anime.

La mise en route du mouvement témoigne de la puissance du procédé dont la vague fournit l'impulsion et les pressions nécessaires pour rester hors de l'eau. La difficulté est de synchroniser les deux mouvements.

Ces phénomènes se classent convenablement si l'on admet deux modes distincts de propagation que les travaux de Henri Villat laissaient pressentir : quand un solide M se déplace dans un fluide, celui-ci se substitue à lui à l'arrière et s'esquive à l'avant. L'énergie cinétique cédée au fluide peut être complètement récupérée si elle est bien organisée.

Si l'on rapporte ce mouvement à des axes liés au solide, il peut se présenter comme un mouvement permanent. Les équations d'Euler et la proposition de d'Alembert lui sont applicables car un mouvement permanent est à énergie constante.

Si au contraire le mouvement est à énergie croissante, donc variable, le théorème d'Euler n'est pas applicable et le paradoxe de d'Alembert n'est pas démontrable.

On est conduit à rechercher des contre-courants liquides autour du solide qui transportent l'eau de l'avant à l'arrière dans un mouvement permanent, en récupérant à l'arrière l'énergie cinétique cédée à l'avant. Pendant le passage de l'animal l'énergie doit être mise en réserve.

Deux mécanismes simples sont bien connus qui mettent l'énergie cinétique en réserve dans un fluide. Une solution rotationnelle étudiée par Helmholz fournit les filets tourbillons et les anneaux de fumée. Ils conservent leur énergie pendant un temps très supérieur au passage d'un poisson. Le mouvement intéresse toujours les mêmes particules (fumée). L'intérieur est en dépression et ils doivent être fermés sur eux-mêmes ou à leurs extrémités.

Une solution irrotationnelle comportant un potentiel des vitesses a été décrite par Gerstner pour la houle qui transporte la même énergie pendant des milliers de kilomètres. Les particules animées par elle décrivent sur place des cercles. Le processus rappelle celui du son, mais sans dispersion.

La structure des crocodiles suggère un mouvement permanent de ce type dans tous ses détails. Les complexités de l'avant écartent l'eau lentement en lui donnant une impulsion vers l'avant. La dépression du col, aidée par la structure accidentée de l'arrière de la tête, crée un remous qui organise des rotations du genre anneaux de fumée. En roulant le long du corps ces anneaux, chargés d'énergie cinétique créent le contre-courant nécessaire à la propagation de l'animal. Les écailles sont réparties en strates perpendiculaires au mouvement avec une pseudopériode égale à 20 % du diamètre du corps. L'épaisseur des anneaux qui conservent l'énergie pour la restituer est suffisante pour qu'ils transportent un volume d'eau égal à celui que l'animal déplace.

On obtient une représentation meilleure en remplaçant les filets tourbillons par des ondes de Gerstner qui ne sont pas liées aux particules. La crête de la houle dans le liquide serait alors le fond entre deux écailles, qui est une ellipse ceinturant le corps. L'énergie suivra alors l'animal comme dans la houle tandis que le liquide restera sur place avec un mouvement progressivement atténué et restitué.

On sait, par le « jeu des anneaux » (4), que les petits rattrapent les grands et passent à l'intérieur, quand ils sont libres. La présence de l'animal s'oppose à ce mécanisme et il reçoit l'impulsion correspondante comme un sportif sur sa planche.

Les strates d'écailles étant équidistantes des épaules à l'extrémité de la queue, l'énergie contenue dans les anneaux est proportionnelle à leur diamètre. Elle diminue d'anneau en anneau et celle que le dernier abandonne au sillage est infime.

Une seule image d'un animal à grande vitesse présentant sous le ventre des ondulations associées à ses écailles confirmerait cette conception. Les très beaux films sur les crocodiles mériteraient d'être étudiés au ralenti, encore que les photographies à grande vitesse soient difficiles à saisir.

Pour les poissons des ondulations de ce type ont été saisies par quelques instantanés. Le déclenchement du système d'ondes peut être réalisé par la ligne des branchies qui est admirablement équipée pour atteindre ce but. Coupante au bord, entourant une grande partie du corps, escamotable, elle peut engendrer un anneau tourbillon de taille choisie et par un léger mouvement le laisser partir le long du corps. Bien mieux que le col des crocodiles, elle est un organe idéal pour créer les tourbillons, en choisissant leurs dimensions, et pour mettre en réserve l'énergie qui sera récupérée au passage.

Le nombre des solutions géométriques qui fournissent un mouvement permanent pour le contre-courant est infini, mais le nombre des solutions utilisées par les animaux marins ne doit pas être très grand car tous les crocodiles sont pratiquement homothétiques jusqu'au nombre d'écailles de 50 cm à 5 m de long. Du point d'inflexion de la queue jusqu'aux épaules on en compte 20 ou 21 et jusqu'au bout de la queue on en trouve 20 pour les petits, 25 le plus souvent et exceptionnellement 33. Les vertèbres des baleines elles-mêmes présentent une répartition analogue de 20 vers les épaules et de 25 vers la queue.

Les plus rapides des animaux marins, les cétacés, utilisent une solution dont les photographies ont été publiées par l'*Illustration* du 27 août 1910 et dont Houssay [5] donne un croquis.

L'animal s'enveloppe dans une hélice « dirigée de gauche à droite » qui pourrait être un filet tourbillon ou une onde de Gerstner enroulée en hélice. La rotation des particules serait dans un plan parallèle au mouvement. Les deux extrémités de cette onde qui doivent être bornées s'appuieraient d'un côté sur la dissymétrie crânienne profonde que présentent les cétacés et de l'autre sur la dissymétrie de la queue signalées par Kukenthal [6]. Les photographies montrent que les ondes reçoivent leur énergie à l'avant du corps et quelles la restituent à l'arrière. Ces animaux atteignent ainsi des vitesses estimées à 30 m/s avec des longueurs de l'ordre du mètre. Ils sont les seuls dont l'avant soit profilé comme celui des avions supersoniques. Leur solution semble être la meilleure de toutes celles qui ont été adoptées.

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) P. Painlevé, *La résistance des fluides non visqueux*, Gauthier-Villars, Paris, 1930, p. 45 et 145.

(2) Birkhoff, *Hydrodynamique*, Dunod, 1955, p. 10.

(3) H. Villat, *Résistance des fluides*, Gauthier-Villars, Paris, *Scientia*, 1920, p. 20 et 101.

(4) Joukowsky, *Aérodynamique*, Gauthier-Villars, Paris, 1931, p. 105.

(5) Houssay, *Forme, Puissance, Stabilité des poissons*, Herman, Paris, 1912, p. 312.

(6) Kukenthal, *Ueber die Ursache der Asynmetrie des Wals-chadels* (*Anat. Anzeiger*, 33, 1908).

HYDRODYNAMIQUE. — *Étude de la stabilité du déplacement radial d'un liquide par un autre entre deux plaques parallèles horizontales.* Note (*) de M. **Jean Bataille**, transmise par M. Henri Villat.

1. Les écoulements envisagés sont suffisamment lents pour que, dans un fluide, la moyenne U de la vitesse prise perpendiculairement aux plaques dépende d'un potentiel proportionnel à la pression p [écoulement de Hele-Shaw ([1])] :

(1) $$\vec{U} = -\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{h^2 p}{12\mu}\right);$$

h est la distance entre les plaques et μ, la viscosité du liquide. La pression dans chacun des liquides, désignés par 1 et 2, est donc une fonction harmonique.

Au front de séparation des deux liquides dont l'un, le fluide 2, s'étend à l'infini et dont l'autre, le fluide 1, est injecté en un point avec un débit volumique constant q_v, les conditions de contrainte normale et de vitesse s'écrivent respectivement, en supposant l'angle de contact nul :

(2) $$p_1 = p_2 + T\left(\frac{2}{h} + \frac{1}{R}\right),$$

(3) $$\frac{1}{\mu_1}\frac{\partial p_1}{\partial n} = \frac{1}{\mu_2}\frac{\partial p_2}{\partial n} = -\frac{12}{h^2}V_n;$$

n est le vecteur unitaire normal au front, V_n la composante sur ce dernier de la vitesse du front, R le rayon de courbure local du front et T la tension interfaciale.

2. La solution du problème se compose de deux écoulements radiaux séparés par un front circulaire dont le rayon r_F est donné, en fonction du temps, par

(4) $$r_F = \left(\frac{q_v t}{\pi h}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La stabilité, au deuxième ordre près, de cette solution s'étudie en introduisant sur le front, à l'instant t_0, une perturbation faible. Nous pouvons la décomposer en série de Fourier par rapport à l'angle polaire θ et, par conséquent, nous intéresser exclusivement à l'un des termes de la série. L'équation polaire du front déformé s'écrit

(5) $$r'_F(\theta, t) = r_F(t) + a\cos n\theta\, e^{\sigma(t-t_0)}\Upsilon(t-t_0);$$

n est un entier supérieur ou égal à 1, a l'amplitude initiale infiniment petite de la perturbation, σ le facteur d'amplification et $\Upsilon(t-t_0)$, la fonction échelon unité.

En résolvant, au deuxième ordre près, deux équations de Laplace, on obtient, à l'instant $t = t_0$, les pressions dans l'écoulement correspondant à un front perturbé de la forme (5) :

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} p_1(r, \theta) &= -\frac{12\,\mu_1 q_v}{2\pi h^3}\,\text{Log}\,\frac{r}{r_{F_0}} + T\left(\frac{2}{h} + \frac{1}{r_{F_0}}\right) - a.\frac{12\,\mu_1 r_{F_0}}{h^2 n}\left(\sigma + \frac{q_v}{2\pi h r_{F_0}^2}\right)\left(\frac{r}{r_{F_0}}\right)^n \cos n\theta,\\ p_2(r, \theta) &= -\frac{12\,\mu_2 q_v}{2\pi h^3}\,\text{Log}\,\frac{r}{r_{F_0}} + a.\frac{12\,\mu_2 r_{F_0}}{h^2 n}\left(\sigma + \frac{q_v}{2\pi h r_{F_0}^2}\right)\left(\frac{r_{F_0}}{r}\right)^n \cos n\theta. \end{aligned}\right.$$

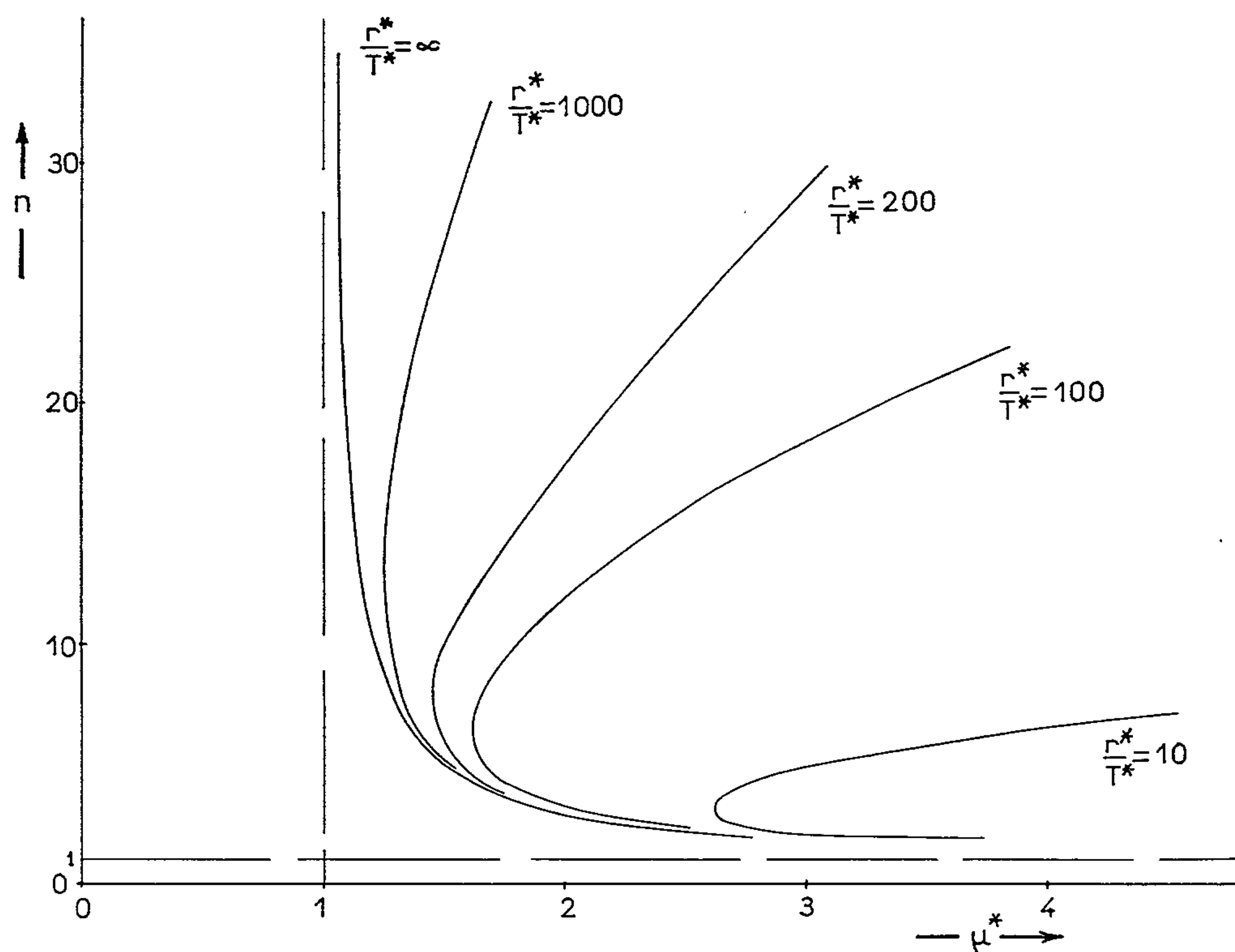


Fig. 1.

Posons

$$\sigma^* = \frac{\sigma h^3}{q_v}; \qquad \mu^* = \frac{\mu_2}{\mu_1}; \qquad r^* = \frac{r_{F_0}}{h}; \qquad T^* = \frac{T h^2}{\mu_1 q_v}.$$

La condition sur les constraintes normales au front permet de calculer la facteur d'amplification non dimensionnel :

$$(7)\qquad \sigma^* = \frac{1}{2\pi r^{*2}}\left(n\,\frac{\mu^* - 1}{\mu^* + 1} - 1\right) - \frac{n\,(n^2 - 1)}{12\,(\mu^* + 1)}\,\frac{T^*}{T^{*3}}.$$

Le critère de stabilité s'écrit donc

$$(8)\qquad \frac{1}{2\pi}\left(n\,\frac{\mu^* - 1}{\mu^* + 1} - 1\right) - \frac{n\,(n^2 - 1)}{12\,(\mu^* + 1)}\,\frac{T^*}{r^*} < 0.$$

3. Lorsque la viscosité du fluide injecté est supérieure ou égale à celle du fluide en place, l'écoulement est stable. Dans le cas contraire, il faut

procéder à une discussion détaillée faisant intervenir les paramètres n, μ^*, r^*/T^*.

Sur la figure 1, dans le diagramme (n, μ^*) pour différentes valeurs de r^*/T^*, ont été tracées les courbes $\sigma^* = 0$, d'équation

$$\mu^* = \frac{\pi}{6} n (n+1) \frac{T^*}{r^*} + \frac{n+1}{n-1}, \tag{9}$$

et la figure 2 donne la variation du minimum μ^*_M de chacune de ces courbes en fonction de r^*/T^*.

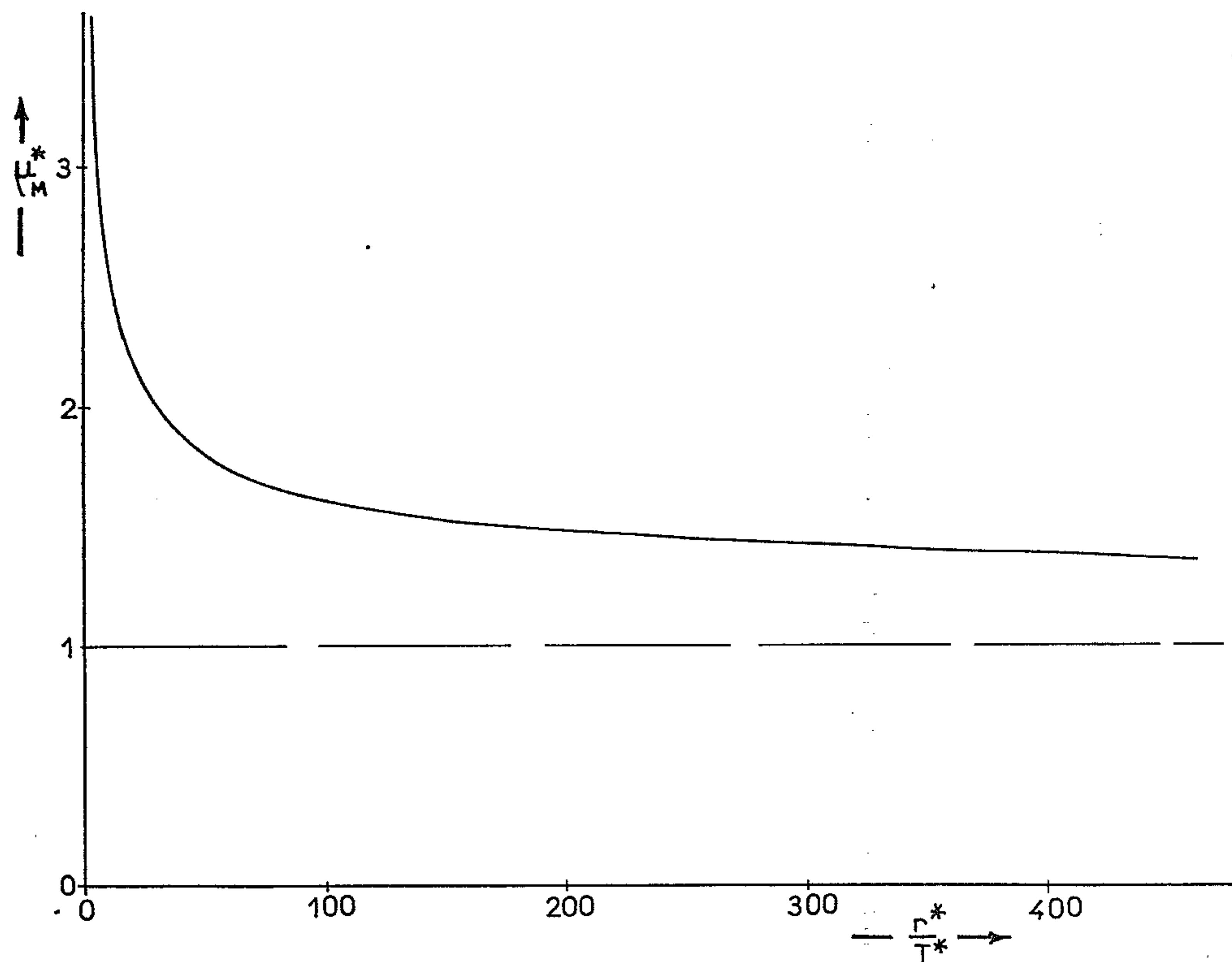


Fig. 2.

Pour une valeur donnée de r^*/T^*, la courbe correspondante de la figure 1 délimite avec les droites $\mu^* = 1$ et $n = 1$, une zone de stabilité. Ainsi, tant que μ^* est inférieur à la valeur de μ^*_M correspondante l'écoulement est stable car σ^* est négatif pour toute valeur de n. *Cela constitue la grande différence entre l'écoulement radial et l'écoulement unidimensionnel, qui prévoit l'instabilité dès que μ^* est supérieur à 1* [(2), (3)].

Choisissons maintenant deux liquides et un débit volumique, ce qui revient à fixer μ^* et F^* : il existe alors une valeur critique r^*_c de r^* au-delà de laquelle le front devient instable. Cette valeur critique est donnée par la courbe de la figure 2, si la valeur de n correspondant alors à μ^* est entière. Sinon, cette courbe nous donne une borne inférieure du rayon critique, qui peut être déterminé exactement par ailleurs. Pour un rayon réduit r^* donné,

supérieur à r_c^*, le front est instable, mais seules sont amplifiées les perturbations dont le nombre d'onde angulaire est compris entre les deux valeurs n_1 et n_2, ordonnées des points d'abscisse μ^* de la courbe $\sigma^* = 0$ correspondant aux conditions choisies.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) HELE-SHAW, *Trans. Inst. Nav. Arch.*, 11, 1898, p. 25.

(2) G. I. TAYLOR et SAFFMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 245, p. 312.

(3) R. L. CHUOKE, P. VAN MEURS et C. VAN DER POEL, *Trans. A. I. M. E.*, 216, 1959, p. 184.

(Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Meudon-Bellevue, Seine-et-Oise.)

ASTROPHYSIQUE. — *L'émission et l'absorption dans la galaxie* NGC 3034. Note (*) de Mme **Renée Duflot**, transmise par M. André Lallemand.

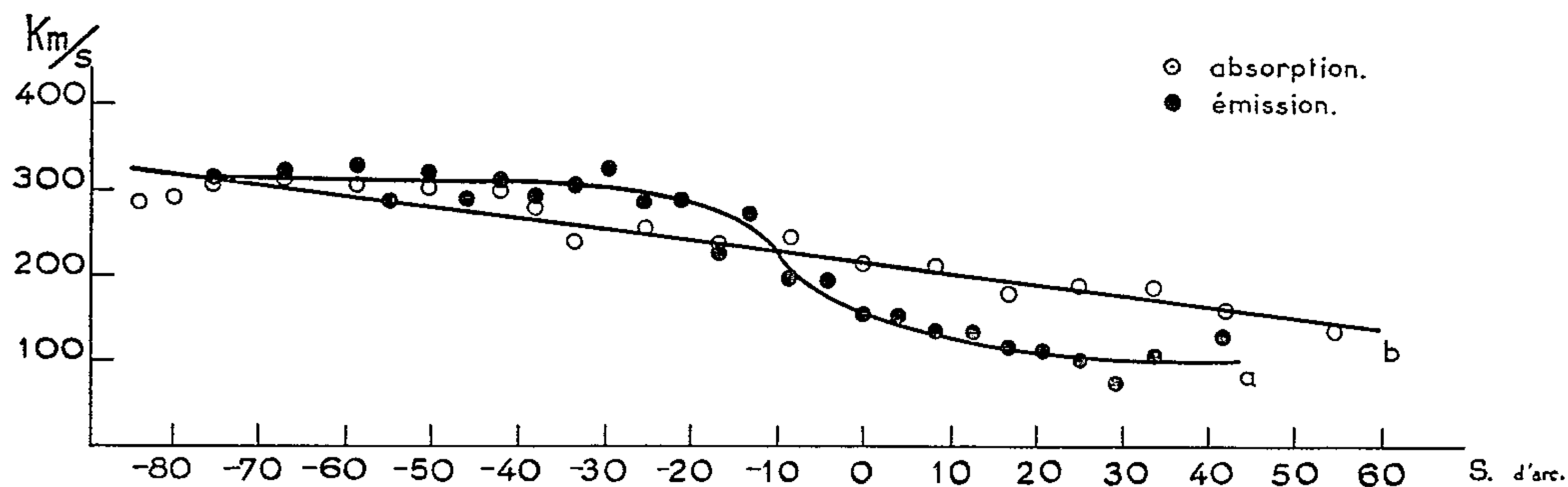
Dans la région centrale de la galaxie NGC 3034, les zones en émission et en absorption n'ont pas les mêmes vitesses. On suppose que la région en émission possède un mouvement propre qui vient s'ajouter à la rotation d'ensemble.

L'étude de quatre clichés du spectre de NGC 3034 a permis de préciser la courbe de rotation de cette galaxie dans sa partie centrale. Nous avons déjà vu que, dans le domaine des grandes longueurs d'onde visibles, les raies de [N II], H_α, [S II] dessinaient un S. Les mesures effectuées par pointés sur ces raies nous ont permis de tracer une courbe de rotation et d'évaluer approximativement la masse de la région en émission (1). Il nous a paru intéressant d'étendre ces données à la région bleue du spectre. Sur film 103 *a*O posé 5 h (2) les raies H, K, H_δ, H_γ, H_β sont mesurables. De plus l'émission visible dans les trois dernières raies citées s'inscrit au milieu de l'absorption si bien qu'il est possible d'effectuer conjointement des mesures sur l'émission et l'absorption dans une même raie. Avant de considérer la moyenne des résultats donnés par les quatre clichés nous avons vérifié :

1° que l'accord interne des mesures pour chaque cliché était satisfaisant (1);

2° que les courbes de rotation tracées pour la région en émission à l'aide des raies H_β, [N II], H_α, [S II] visibles sur film 103 *a*F coïncidaient, aux erreurs de mesure près, avec celles obtenues à partir des raies H_δ, H_γ, H_β photographiées sur film 103 *a*O.

Dans ce travail il faut choisir toujours la même origine, arbitraire d'ailleurs, pour la courbe de rotation quels que soient le cliché et la raie considérés. Ce problème est facile à résoudre quand la courbe précitée n'est pas linéaire, ce qui est le cas présent. Le graphique ci-dessous représente la moyenne générale des résultats. Il nous montre que la loi de rotation n'est pas la même pour l'émission et l'absorption *dans cette région déterminée* de la galaxie. C'est un résultat d'expérience visible à l'œil sur



les clichés. Il ne faut pas pour autant généraliser à l'ensemble des mouvements des gaz et des étoiles dans les galaxies et cela pour deux raisons :

1° NGC 3034 est un exemple très particulier : il n'est pas surprenant que la région d'émission qui coïncide avec la plage d'émission radio ait un mouvement propre, une expansion analogue à celle qui a été observée perpendiculairement au grand axe (3). Ce mouvement s'ajoute alors à la rotation d'ensemble mieux caractérisée par la courbe *b*.

2° Il s'agit d'un phénomène local; il est probable que si l'on pouvait extrapoler la courbe de rotation de la région en émission vers le Sud-Ouest elle rejoindrait la droite tracée à partir de l'absorption.

Néanmoins ce phénomène est intéressant à signaler : la détermination des vitesses de rotation et des masses de galaxies à partir de l'émission seule ne peut se faire qu'après une étude critique de détails dans la nébuleuse observée.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) R. Duflot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 823.
(2) R. Duflot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3965.
(3) C. R. Lynds et A. R. Sandage, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 1005.

(*Observatoire de Haute Provence et de Marseille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Ondes électromagnétiques et photons.* Note (*) de M. **Louis de Broglie**, Membre de l'Académie.

L'auteur partant de l'action d'une onde électromagnétique sur un récepteur expose comment il conçoit la coexistence des ondes électromagnétiques et des photons dans le domaine hertzien et dans le domaine optique.

La théorie des masers et des lasers attire de nouveau très vivement l'attention sur la nature des ondes électromagnétiques. Il est certain que toutes les ondes électromagnétiques transportent des photons. La chose était depuis longtemps bien établie pour la lumière et le fonctionnement des masers ne permet plus d'en douter en ce qui concerne les ondes hertziennes. Un problème difficile et capital se pose alors. Quand une onde hertzienne vient agir sur le système oscillant d'un récepteur (circuit oscillant, antenne, cavité résonnante, etc.) la description de l'interaction de l'onde avec le récepteur peut se faire d'une façon parfaite à l'aide des équations de Maxwell, même pour les ondes millimétriques, et l'on peut dire que jusqu'à ces dernières années, les radioélectriciens pouvaient ignorer complètement la structure « photonique » des rayonnements qu'ils utilisaient. Cependant, il est bien certain que l'énergie recueillie par le récepteur lui est délivrée d'une manière discontinue, ce qui n'est aucunement contenu dans les équations de Maxwell. C'est à mes yeux le devoir des théoriciens de la Physique d'arriver à donner une image claire et précise de la façon dont peuvent se concilier la validité des équations de Maxwell et l'existence des photons.

Je me crois aujourd'hui en mesure d'aborder la solution de ce problème en utilisant la tentative de réinterprétation de la Mécanique ondulatoire que, partant des idées qui m'avait guidé à l'époque de ma thèse de doctorat (1924), j'ai repris depuis une douzaine d'années sous le nom de théorie de la double solution. Je ne ferai ici que rappeler le principe de cette théorie sans entrer dans tous les développements que j'ai pu lui donner [1]. L'image que j'adopte, d'une façon générale, pour représenter la liaison d'un corpuscule et de son onde associée est la suivante : l'onde serait un phénomène physique d'une extrêmement petite amplitude qui se propagerait suivant les équations d'ondes de la Mécanique ondulatoire, mais cette onde de base comporterait une très petite région où son amplitude atteindrait une valeur très élevée, région qui constituerait le corpuscule. Le corpuscule se trouvant ainsi incorporé à l'onde serait guidé par la propagation de celle-ci et, point essentiel qui se trouvait déjà dans ma thèse, son mouvement serait tel que sa vibration interne resterait constamment en phase avec l'onde.

Si l'on applique cette conception générale au cas particulier de l'onde électromagnétique, on est amené, je l'ai montré dans un travail récent [2],

à assimiler l'onde de base à une onde électromagnétique de type classique, mais de très faible amplitude, qui obéit aux équations de Maxwell. Les photons étant des bosons qui peuvent se grouper sur une même onde, cette très faible onde électromagnétique de base peut comporter à titre d'accidents locaux de sa structure un grand nombre de photons dont les vibrations internes sont en phase avec elle.

Revenons maintenant au problème de l'action d'une onde hertzienne sur un récepteur. L'onde porteuse de photons a une amplitude si faible qu'elle ne peut mettre en oscillation un récepteur d'une façon sensible. Mais chaque photon qui agit sur le récepteur lui communique une impulsion brusque et, comme la vibration des photons est en phase avec l'onde qui les transporte, les impulsions rythmées qu'ils apportent au récepteur suffisent à le mettre en état d'oscillation régulière. En somme, l'action de photons sur un circuit oscillant serait la même que si celui-ci recevait une onde hertzienne de même phase que la très faible onde de base, mais ayant une amplitude beaucoup plus grande, et l'on voit bien ici la très grande importance de l'hypothèse que la vibration interne des corpuscules est toujours en phase avec l'onde qui les porte. Si cette conception est exacte, l'excitation d'un récepteur par une onde hertzienne présenterait une grande analogie avec la technique des transmissions par impulsions : dans cette technique, en effet, on envoie sur le récepteur non pas la totalité de la sinusoïde correspondant à l'oscillation qu'on veut lui imposer, mais seulement de petits morceaux de cette sinusoïde et, si ces « échantillons » arrivent en nombre suffisant par période, le récepteur se met à osciller régulièrement comme s'il recevait la sinusoïde tout entière. Concevoir de cette façon la mise en oscillation d'un récepteur par une onde hertzienne me paraît la seule manière de résoudre le problème difficile et capital dont j'ai parlé au début de cette Note.

Dans le cas de la lumière, les photons fournis par les sources lumineuses usuelles sont émis indépendamment par les atomes de la source sur des trains d'ondes incohérents. Mais si la source est assez intense et de dimensions très petites, la théorie classique des ondes a conduit les spécialistes de l'optique à définir une quasi-cohérence due à la superposition, pendant un temps très court par rapport à leur durée d'émission, des trains d'ondes émis par les différents points de la source. Comme l'ont fait remarquer MM. Maréchal et Françon dans un livre récent ([3]), les expériences de Brown et Twiss sur ce qu'on peut appeler les « interférences du second ordre » ont montré que ces raisonnements, bien que purement classiques, sont entièrement valables malgré la structure quantique de la lumière. Ceci se comprend aisément avec notre conception car les ondes de base, ayant un comportement classique, se superposent classiquement et c'est l'onde résultant de leur superposition qui guide les photons qu'elle transporte et qui détermine par son intensité leur localisation statistique dans l'espace.

D'autre part, la réalisation des lasers a eu une grande importance théorique car les lasers fournissent, par émission stimulée, de très nombreux photons qui sont cohérents, ce qui signifie pour nous qu'ils sont en phase avec une même onde électromagnétique de base. L'onde fournie par un laser a donc en principe la même structure qu'une onde hertzienne et peut, par suite, exciter une cavité résonnante. Mais l'étude des lasers a mis en évidence un fait fondamental : tandis que les photons émis dans un laser par l'émission stimulée sont cohérents, les photons qu'il émet par émission spontanée sont incohérents et ont, par suite, le caractère d'un « bruit » parasite. Or, dans le célèbre raisonnement par lequel Albert Einstein, dès 1917, avait introduit les notions capitales d'émission stimulée et d'émission spontanée, rien n'indiquait cette différence de nature des deux sortes d'émissions. La raison me paraît en être qu'Einstein envisageait le cas du rayonnement noir où toutes les ondes sont incohérentes et où l'idée de cohérence ne peut donc pas entrer en jeu. Il est donc certain que le raisonnement d'Einstein, dans son application aux lasers, doit être complété par des considérations de cohérence.

Finalement, les conceptions que nous préconisons nous paraissent apporter les éléments nécessaires à une représentation claire et rationnelle de phénomènes dont la coexistence pose depuis longtemps aux physiciens des problèmes en apparence insolubles.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Voir *Étude critique des bases de l'interprétation actuelle de la Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1963 où l'on trouvera une bibliographie complète.

(2) *Cahiers de Physique*, n° 147, octobre 1962, p. 425-445.

(3) A. Maréchal et M. Françon, *Diffraction, structure des images*, éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1960, p. 63.

RELATIVITÉ. — *Les équations d'Einstein dans un espace plat.*
Note (*) de M. **Dang-Vu-Huyen**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Définition du potentiel gravitationnel. — L'espace-temps est un espace minkowskien M_4 dont la métrique, dans un système de coordonnées curvilignes S, a pour expression :

$$ds^2 = g_{\mu\nu}(x^\alpha)\, dx^\mu\, dx^\nu, \tag{1}$$

où les fonctions $g_{\mu\nu}(x^\alpha)$ sont supposées de classe C^∞.

Soit V_4 une variété différentiable de classe C^2, C^4 par morceaux, douée d'une métrique de type hyperbolique normal. Dans un domaine $\overset{*}{D}$ de V_4 on définit un système de coordonnées locales $\overset{*}{S}$. Par rapport à $\overset{*}{S}$ la métrique de V_4 a pour expression :

$$d\overset{*}{s}{}^2 = \overset{*}{g}_{\mu\nu}(\overset{*}{x}{}^\alpha)\, d\overset{*}{x}{}^\mu\, d\overset{*}{x}{}^\nu, \tag{2}$$

où les fonctions $\overset{*}{g}_{\mu\nu}(\overset{*}{x}{}^\alpha)$ sont supposées de classe C^1, C^3 par morceaux [1].

Le potentiel gravitationnel sera défini par un champ de tenseurs du second ordre Ψ_x *sur* M_4 *ayant la propriété suivante : Il existe une variété* V_4 (*variété associée au potentiel* Ψ_x) *telle que*

$$\left(dI\overset{*}{G}\right)_x = G_x - 2\chi\Psi_x, \tag{3}$$

G *étant le tenseur métrique de* M_4, $\overset{*}{G}$ *le tenseur métrique de* V_4, I *l'homéomorphisme* $\overset{*}{x}{}^\mu = x^\mu$ *et* χ *une constante.*

L'équation (3) s'explicite encore :

$$\overset{*}{g}_{\mu\nu}(x^\alpha) = g_{\mu\nu}(x^\alpha) - 2\chi\psi_{\mu\nu}(x^\alpha). \tag{4}$$

On dira que les $\psi_{\mu\nu}(x^\alpha)$ sont des composantes de Ψ_x dans le système de coordonnées S et *dans la jauge* $\overset{*}{S}$. Un changement de système de coordonnées locales $\overset{*}{S}$ sur V_4 $\left[\overset{*}{x}{}'^\rho = \overset{*}{x}{}^\rho + p^\rho(\overset{*}{x}{}^\alpha)\right]$ correspond à un changement de jauge du potentiel gravitationnel. Il résulte de cette définition qu'une transformation infinitésimale de jauge s'écrit

$$\left\{\begin{aligned} &\psi'_{\mu\nu}(x^\alpha) = \psi_{\mu\nu}(x^\alpha) + \delta\psi_{\mu\nu}(x^\alpha);\\ &\delta\psi_{\mu\nu}(x^\alpha) = \frac{1}{2\chi}\left(p^\rho\,\nabla_\rho\,\overset{*}{g}_{\mu\nu} + \overset{*}{g}_{\mu\rho}\,\nabla_\nu p^\rho + \overset{*}{g}_{\rho\nu}\,\nabla_\mu p^\rho\right),\end{aligned}\right. \tag{5}$$

$p^\rho(x^\alpha)$ est supposé nul pour les grandes valeurs des x^α [(2), (3)].

2. Les équations du champ et les identités. — Considérons un système champ + particule. Pour que l'intégrale d'action du système soit invariante par rapport à la transformation de jauge nous supposons qu'elle

ne dépende que des variables $\mathring{g}_{\mu\nu}$. Elle doit donc avoir la forme suivante :

$$(6) \qquad I = mc^2 \int \Lambda \, ds + \int \mathcal{L} \, d^4 x$$

$\Lambda = (\mathring{g}_{\mu\nu} u^\mu u^\nu)^{1/2}$, $u^\mu = dx^\mu/ds$ et $\mathcal{L}$ est une densité scalaire dépendant des $\mathring{g}_{\mu\nu}(x^\alpha)$ et de leurs dérivées premières. Un raisonnement classique de calcul des variations donne [(4), (5)]

$$(7) \qquad \delta I = \int \Big[\mu_0 c^2 \Lambda_\mu \, \delta x^\mu + (L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu}) \, \bar{\delta}\psi_{\mu\nu} + \frac{1}{2} (T^{\mu\nu} - t^{\mu\nu}) \, \bar{\delta} g_{\mu\nu} + \mu_0 c^2 \frac{d}{ds} (P_\mu \, \delta x^\mu) + \frac{1}{\sqrt{-g}} \partial_\rho \Big(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial_\rho \psi_{\mu\nu})} \bar{\delta}\psi_{\mu\nu} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial_\rho g_{\mu\nu})} \bar{\delta} g_{\mu\nu} + \mathcal{L} \, \delta x^\rho \Big) \Big] \sqrt{-g} \, d^4 x,$$

où $\bar{\delta}$ est l'opérateur de variation de Lie et

$$(8) \qquad \begin{cases} \Lambda_\mu = \dfrac{\partial \Lambda}{\partial x^\mu}, \quad L^{\mu\nu} = \dfrac{1}{\sqrt{-g}} \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\mu\nu}}, \quad T^{\mu\nu} = \dfrac{2}{\sqrt{-g}} \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial g_{\mu\nu}}, \quad L^{\mu\nu} = -\chi T^{\mu\nu}, \\ M^{\mu\nu} = -\dfrac{1}{\chi} \mu_0 c^2 \dfrac{\partial \Lambda}{\partial \psi_{\mu\nu}}, \quad t^{\mu\nu} = -2 \mu_0 c^2 \dfrac{\partial \Lambda}{\partial g_{\mu\nu}}, \quad P_\mu = \dfrac{\partial \Lambda}{\partial u^\mu}, \\ M^{\mu\nu} = -t^{\mu\nu} = \dfrac{\mu_0 c^2 u^\mu u^\nu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta}}, \quad P_\mu = \dfrac{(g_{\mu\nu} - 2\chi\psi_{\mu\nu}) u^\nu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta}}, \\ \sqrt{-g} \, \mu_0 u^0 = m \, \delta^3(\vec{x} - \vec{y}). \end{cases}$$

Les équations du mouvement et du champ sont respectivement :

$$(9) \qquad a. \quad \Lambda_\mu = 0, \qquad b. \quad L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu} = 0.$$

(9 *a*) s'écrit encore, en posant $\gamma^\mu_{\rho\sigma} = \chi \mathring{g}^{\mu\nu} (\nabla_\rho \psi_{\sigma\nu} + \nabla_\sigma \psi_{\rho\nu} - \nabla_\nu \psi_{\rho\sigma})$,

$$(10) \qquad u^\nu \nabla_\nu \left(\frac{u^\mu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta}} \right) = \frac{\gamma^\mu_{\rho\sigma} u^\rho u^\sigma}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta}}.$$

A. I est invariant par rapport au groupe de déplacements minkowskiens :

$$(11) \qquad a. \quad \delta x^\mu = \xi^\mu (x^\alpha), \qquad \text{avec} \quad b. \quad -\bar{\delta} g_{\mu\nu} = \nabla_\mu \xi_\nu + \nabla_\nu \xi_\mu = 0.$$

Si (9) est vérifié, en annulant δI et tenant compte de (9) et (11 *b*), on a

$$(12) \qquad \mu_0 c^2 \frac{d}{ds} (P_\mu \xi^\mu) + \frac{1}{\sqrt{-g}} \partial_\rho \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial_\rho \psi_{\mu\nu})} \bar{\delta}\psi_{\mu\nu} + \mathcal{L} \xi^\rho \right) = 0$$

ou, en portant $\bar{\delta}\psi_{\mu\nu} = -(\xi^\rho \nabla_\rho \psi_{\mu\nu} + \psi_{\mu\rho} \nabla_\nu \xi^\rho + \psi_{\rho\nu} \nabla_\mu \xi^\rho)$ dans (12),

$$(13) \qquad \left(\mu_0 c^2 \frac{\nabla P_\mu}{ds} - \nabla_\rho \theta_\mu{}^\rho \right) \xi^\mu + \left[u^\rho P_\mu - \theta_\mu{}^\rho - 2 \nabla_\sigma \left(\frac{\partial L}{\partial(\nabla_\sigma \psi_{\rho\alpha})} \psi_{\mu\alpha} \right) \right] \nabla_\rho \xi^\mu - 2 \frac{\partial L}{\partial(\nabla_\sigma \psi_{\rho\alpha})} \psi_{\mu\alpha} \nabla_\sigma \nabla_\rho \xi^\mu = 0,$$

$$(14) \qquad \theta_\mu{}^\rho = \frac{\partial L}{\partial(\nabla_\rho \psi_{\alpha\beta})} \nabla_\mu \psi_{\alpha\beta} - L \, \delta^\rho_\mu.$$

Compte tenu de (11 *b*), l'équation (13) s'écrit encore

(15) $$\left(\mu_0 c^2 \frac{\nabla P_\mu}{ds} - \nabla_\rho \theta_\mu{}^\rho\right)\xi^\mu + \frac{1}{2}[(u^\mu P^\nu - u^\nu P^\mu) - (\Sigma^{\mu\nu} - \Sigma^{\nu\mu})]\nabla_\mu \xi_\nu - \overset{\sigma\rho\mu}{\underset{\vee}{K}} \nabla_\sigma \nabla_\rho \xi_\mu = 0$$

(16) $$\left\{\begin{aligned} \Sigma^{\mu\nu} &= g^{\mu\alpha}\left[\frac{1}{\chi}\nabla_\sigma\left(\frac{\partial L}{\partial(\nabla_\sigma \psi_{\nu\beta})}\check{g}_{\alpha\beta}\right) - \theta_\alpha{}^\nu\right], \\ \overset{\sigma\rho\mu}{\underset{\vee}{K}} &= \left[g^{\mu\nu}\frac{\partial L}{\partial(\nabla_\sigma \psi_{\rho\alpha})} - g^{\rho\nu}\frac{\partial L}{\partial(\nabla_\sigma \psi_{\mu\alpha})}\right]\psi_{\nu\alpha}. \end{aligned}\right.$$

Mais $\overset{\sigma\rho\mu}{\underset{\vee}{K}} \nabla_\sigma \nabla_\rho \xi_\mu = -\overset{\sigma\rho\mu}{\underset{\vee}{K}} \nabla_\rho \nabla_\mu \xi_\sigma \equiv 0$ et (15) donne

(17) $$a.\quad \mu_0 c^2 \frac{\nabla P_\mu}{ds} = \nabla_\rho \theta_\mu{}^\rho; \qquad b.\quad u^\mu P^\nu - u^\nu P^\mu = \Sigma^{\mu\nu} - \Sigma^{\nu\mu}.$$

B. I est invariant par rapport à la transformation de jauge (5), (7) donne

(18) $$\delta I = \int (L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu})\,\delta\psi_{\mu\nu}\sqrt{-g}\,d^4x = 0.$$

Portant (5) dans (18) et intégrant par parties, on obtient

(19) $$\nabla_\nu[\check{g}_{\rho\mu}(L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu})] - \frac{1}{2}(L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu})\nabla_\rho \check{g}_{\mu\nu} = 0.$$

Expression de $\mathcal{L}$. — S'il s'agit d'un champ pur : $M^{\mu\nu} = 0$, (19) s'écrit

(20) $$\nabla_\nu(\check{g}_{\rho\mu}L^{\mu\nu}) - \frac{1}{2}L^{\mu\nu}\nabla_\rho \check{g}_{\mu\nu} \equiv \frac{1}{\sqrt{-g}}\partial_\nu(\sqrt{-g}\,\check{g}_{\rho\mu}L^{\mu\nu}) - \frac{1}{2}L^{\mu\nu}\partial_\rho \check{g}_{\mu\nu} = 0;$$

on voit que $\sqrt{-g}\,L^{\mu\nu} = \sqrt{-\check{g}}\,\check{S}^{\mu\nu}$, $\check{S}^{\mu\nu}$ étant le tenseur d'Einstein de V_4, est une solution de (20). On peut alors prendre :

(21) $$\mathcal{L} = \sqrt{-\check{g}}\,\check{g}^{\mu\nu}\left[\begin{Bmatrix}\rho\\ \mu\nu\end{Bmatrix}^*\begin{Bmatrix}\sigma\\ \rho\sigma\end{Bmatrix}^* - \begin{Bmatrix}\rho\\ \mu\sigma\end{Bmatrix}^*\begin{Bmatrix}\sigma\\ \rho\nu\end{Bmatrix}^*\right].$$

Équation de continuité. — D'après (20), les identités (19) se réduisent à

(22) $$\nabla_\nu(\check{g}_{\rho\mu}M^{\mu\nu}) - \frac{1}{2}M^{\mu\nu}\nabla_\rho \check{g}_{\mu\nu} = 0,$$

(23) $$\mu_0 c^2 u^\nu \nabla_\nu\left(\frac{\check{g}_{\rho\mu}u^\mu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}}\right) + \frac{c\check{g}_{\rho\mu}u^\mu \nabla_\nu(\mu_0 c u^\nu)}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}} - \frac{1}{2}\frac{\mu_0 c^2 u^\mu u^\nu \nabla_\rho \check{g}_{\mu\nu}}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}} = 0.$$

On a, d'autre part,

(24) $$\check{g}_{\rho\mu}\frac{u^\rho}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}} \times \frac{u^\mu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\gamma\lambda}u^\gamma u^\lambda}} = 1,$$

d'où, en prenant la dérivée $u^\nu\nabla_\nu$ des deux membres,

(25) $$2u^\rho u^\nu \nabla_\nu\left(\frac{\check{g}_{\rho\mu}u^\mu}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}}\right) - \frac{u^\rho u^\mu u^\nu \nabla_\nu \check{g}_{\rho\mu}}{\sqrt{1 - 2\chi\psi_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta}} = 0.$$

Multipliant les deux membres de (23) par u^ρ et tenant compte de (25), on obtient

(26) $$\nabla_\nu(\mu_0 c u^\nu) = 0.$$

C. I est invariant dans un changement infinitésimal de coordonnées de M_4 :

$$x'^{\mu} = x^{\mu} + a^{\mu}(x^{\alpha}), \tag{27}$$

où $a^{\mu}(x^{\alpha})$ est nul pour les grandes valeurs des x^{α}. (7) donne

$$\delta I = \int \left[\mu_0 c^2 \Lambda_{\mu} a^{\mu} + (L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu}) \bar{\delta}\psi_{\mu\nu} + \frac{1}{2}(T^{\mu\nu} - t^{\mu\nu}) \bar{\delta} g_{\mu\nu} \right] \sqrt{-g}\, d^4 x = 0. \tag{28}$$

Portant $\bar{\delta} g_{\mu\nu} = -(\nabla_{\mu} a_{\nu} + \nabla_{\nu} a_{\mu})$ dans (28) et intégrant par parties, on obtient

$$[\mu_0 c^2 \Lambda^{\mu} + \nabla_{\nu}(T^{\mu\nu} - t^{\mu\nu})] a_{\mu} + (L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu}) \bar{\delta}\psi_{\mu\nu} = 0, \tag{29}$$

(29) montre que si $L^{\mu\nu} - \chi M^{\mu\nu} = 0$, alors $\nabla_{\nu}(T^{\mu\nu} - t^{\mu\nu}) = 0$ implique $\Lambda^{\mu} = 0$ et inversement. On peut le vérifier en se servant de (8), (20) et (9 *b*).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Une telle variété a été définie par M. A. Lichnerowicz (*Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 4).

(2) En vertu de l'invariance de jauge, on peut imposer au potentiel Ψ_x quatre conditions. Mais ces conditions ne déterminent pas complètement les quatre fonctions $p^{\rho}(x^{\alpha})$, car on peut toujours ajouter à $p^{\rho}(x^{\alpha})$ une fonction $q^{\rho}(x^{\alpha})$ telle que

$$q^{\rho} \nabla_{\rho} \overset{*}{g}_{\mu\nu} + \overset{*}{g}_{\mu\rho} \nabla_{\nu} q^{\rho} + \overset{*}{g}_{\rho\nu} \nabla_{\mu} q^{\rho} = 0.$$

(3) Notons les travaux de MM. N. Rosen (*Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 147; *Ann. Phys.*, 22, 1963, p. 1) et D. E. Burlankov (*Soviet Phys. J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 1306), qui ont appliqué une correspondance topologique entre l'espace-temps d'Einstein et l'espace plat, en partant toutefois de la théorie d'Einstein.

(4) A. Trautman, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957, p. 721.

(5) S. Lederer, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

RELATIVITÉ. — *Mouvement irrotationnel en schéma matière pure.*
Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

En l'absence de constante cosmologique, il ne peut exister de modèle d'univers géodésiquement complet (ou compact) et porteur de matière pure en mouvement irrotationnel.

1. Notations. — Ce sont celles de M. Lichnerowicz [1].

2. Schéma matière pure. — Dans un tel schéma le tenseur de Ricci de la métrique $g_{\alpha\beta}$ prend la forme

$$R_{\alpha\beta} = \chi\rho\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right) - \frac{k}{2} g_{\alpha\beta}, \tag{1}$$

où χ est une constante ne dépendant que des unités, ρ est la densité de matière, u_α le vecteur vitesse unitaire, k la constante cosmologique.

3. g_t-complétude. — L'espace-temps V_4 est g_t-complet si les géodésiques temporelles sont fermées ou de longueur infinie dans les deux sens [2].

4. Mouvement irrotationnel. — Les lignes de courant sont orthogonales à une famille à un paramètre d'hypersurfaces locales. Si ∇ est l'opérateur de dérivation covariante, on sait alors que

$$\nabla_\alpha u_\beta = \nabla_\beta u_\alpha \quad [(3), \text{ p. } 136]. \tag{2}$$

5. Théorème. — *Si un modèle d'univers g_t-complet est porteur de matière pure en mouvement irrotationnel, la constante cosmologique est positive.*

Preuve. — L'identité de Ricci $R_{\alpha\beta} u^\alpha = \nabla^\alpha \nabla_\beta u_\alpha - \partial_\beta \nabla_\alpha u^\alpha$, s'écrit, en contractant avec u^β

$$R_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta = \nabla^\alpha (u^\beta \nabla_\beta u_\alpha) - \nabla^\alpha u^\beta \nabla_\beta u_\alpha - u^\beta \partial_\beta \nabla_\alpha u^\alpha. \tag{3}$$

D'après (1),

$$R_{\alpha\beta} u^\alpha u^\beta = \frac{1}{2}(\chi\rho - k).$$

En schéma matière pure les lignes de courant sont des géodésiques, donc $u^\beta \nabla_\beta u_\alpha = 0$. Le mouvement étant irrotationnel, d'après (2),

$$\nabla^\alpha u^\beta \nabla_\beta u_\alpha = \nabla^\alpha u^\beta \nabla_\alpha u_\beta.$$

Si s désigne la longueur d'un arc de ligne de courant, $u^\beta \partial_\beta = d/ds$. L'équation (3) s'écrit donc

$$\frac{1}{2}(\chi\rho - k) + \nabla_\alpha u_\beta \nabla^\alpha u^\beta = -\frac{d}{ds}(\nabla_\alpha u^\alpha). \tag{4}$$

Mais si N[ ] désigne la norme de [ ] dans $g_{\alpha\beta}$:

$$\nabla_\alpha u_\beta \nabla^\alpha u^\beta - \frac{1}{3}(\nabla_\alpha u^\alpha)^2 = N\left[\nabla_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\nabla_\lambda u^\lambda (g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta)\right] \equiv \theta^2 \geq 0.$$

Par suite, si l'on pose

$$\varphi \equiv \frac{1}{2}(\chi\rho - k) + \theta^2,$$

$$Y = \exp \int \frac{\nabla_\lambda u^\lambda}{3} ds,$$

(4) s'écrit

$$\frac{\varphi}{3} Y + \frac{d^2}{ds^2} Y = 0.$$

Ceci posé, montrons par l'absurde que $k > 0$, en supposant $k \leqq 0$. Puisque $k \leqq 0$, on a $\varphi \geqq 0$; et comme $Y > 0$, la relation précédente montre que $(d^2Y/ds^2) \leqq 0$. Ainsi (dY/ds) est décroissante.

dY/ds ne peut être négative; sinon, pour $s = s_0$, $dY/ds\,(s_0) < 0$.

Par suite, si $s > s_0$, avec la décroissance de dY/ds :

$$Y(s) - Y(s_0) = \int_{s_0}^{s} \frac{dY}{ds}(t)\, dt \leqq \frac{dY}{ds}(s_0) \cdot [s - s_0].$$

Mais V_4 est g_t-complet, donc s peut tendre vers $+\infty$. Dans ces conditions : $Y(s) \to -\infty$, ce qui est incompatible avec $Y > 0$.

dY/ds ne peut être positive; sinon, pour $s = s_1$, $dY/ds\,(s_1) > 0$.

Par suite, si $s < s_1$, avec la décroissance de dY/ds :

$$Y(s_1) \geqq Y(s_1) - Y(s) = \int_{s}^{s_1} \frac{dY}{ds}(t)\, dt \geqq \frac{dY}{ds}(s_1) \cdot [s_1 - s].$$

La g_t-complétude de V_4 permet de faire tendre s vers $-\infty$. Dans ces conditions, le membre de droite tend vers $+\infty$, bien que borné supérieurement par $Y(s_1)$, ce qui est absurde.

Ainsi dY/ds ne peut être qu'identiquement nulle. Mais cela entraîne, avec $(\varphi/3)\, Y + (d^2/ds^2)\, Y = 0$, $\varphi \equiv 0$; ce qui est incompatible avec la présence effective de matière, puisque $\varphi \geqq (1/2)\, \chi\rho$. Ainsi, on ne peut avoir $k \leqq 0$.

6. *Remarques.* — Ce théorème avait été démontré dans [(3), p. 137], pour des espaces-temps compacts. Il est compatible avec un autre résultat obtenu sans supposer le mouvement irrotationnel, mais établi sous des hypothèses topologiques très fortes [(3), p. 161].

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris.

(2) W. Kundt, *Z. physik*, 172, 1963, p. 488-489.

(3) A. Avez, *Ann. Inst. Fourier*, 13, fasc. 2, 1963, p. 105-190.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une généralisation de l'équation de Schrödinger en cas de mouvement non lié des corpuscules.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans quelques publications précédentes [(1) à (5)], nous avons développé une nouvelle interprétation de la Mécanique quantique en sortant de certaines hypothèses physiques et nous sommes ainsi arrivé au formalisme mathématique bien connu de cette dernière. Alors les questions suivantes s'imposent d'une façon naturelle : Si les interprétations orthodoxe et nouvelle correspondent au même appareil mathématique, quelles sont les limites d'application de ce dernier dans les deux cas ? Où apparaîtra la différence entre les deux points de vue et lequel des deux aurait pu prédire un effet physique nouveau qui ne pourrait pas être expliqué par l'autre ? Ici nous allons essayer de leur donner une réponse dans certains cas concrets.

En se basant sur les idées développées dans [(1) à (5)] nous pouvons affirmer qu'on doit imposer à la Mécanique quantique actuelle les restrictions suivantes, à savoir, elle ne doit pas être valable : 1° pour des vitesses très petites des corpuscules; 2° pour des densités très grandes des corpuscules.

1° Considérons un mouvement uniforme des corpuscules de vitesse $\vec{v}$ et de longueur d'onde de de Broglie $\lambda = h/mv$ et rapportons leur mouvement à un système d'inertie K de vitesse $\vec{v}$. Leur vitesse relative en K sera $v_0 = 0$, donc $\lambda_0 = \infty$ pour une masse quelconque (même macroscopique), ce qui n'a pas de sens physique, tandis qu'en Mécanique classique $v = 0$ est un cas banal de repos. D'après notre point de vue, si $v \to 0$ la Mécanique quantique cesse d'être valable et c'est la Mécanique classique qui doit être appliquée. En cas de $v \to 0$ le mouvement d'un électron sera, sous l'influence des fluctuations dans le subvac, un vrai mouvement brownien difficilement observable et qui n'est pas intéressant ici.

2° L'équation de Schrödinger étant une équation linéaire, si Ψ lui est une solution, alors $A\Psi$ sera aussi une solution (A, constante), où $|A|$ peut être arbitrairement grand. Alors le nombre des corpuscules

$$N = |A|^2 \int |\Psi|^2 \, d\tau$$

dans un volume V peut devenir arbitrairement grand, ainsi que leur densité $\rho = N/V$. Mais cela ne peut pas être vrai puisque les corpuscules possèdent sûrement des dimensions finies. On doit donc admettre, pour la densité ρ, une restriction de la forme $\rho < \rho_0$, où ρ_0 est une certaine densité. Nous admettons que l'équation de Schrödinger n'est valable que si $\rho \ll \rho_0$.

Si $\rho \sim \rho_0$ elle doit être remplacée par une équation non linéaire contenant la première comme cas particulier si $\rho \ll \rho_0$. D'un autre côté, l'interaction entre les corpuscules (interaction coulombienne dans le cas des électrons) aura comme conséquence une énergie potentielle supplémentaire dont on ne tient pas compte en Mécanique quantique. Ici nous donnerons une équation de probabilité (équation de Schrödinger) corrigée pour un cas de mouvement non lié des électrons et dans des travaux suivants nous allons élargir ces résultats pour d'autres cas traités par la Mécanique quantique.

Admettons que des électrons de vitesse constante $\vec{v}$ et de densité constante ρ_0 sortent d'une certaine source (par exemple d'une surface S_0 d'un écran plan A) et soient absorbés par un autre écran plan B‖A, et qu'un potentiel $U_0(\vec{r})$ règne dans l'espace τ entre A et B. Si N_0 électrons quittent S_0 par seconde, la densité est $\rho_0 = N_0/vS_0$ cm^{-3}. Leur densité $\rho(\vec{r})$ en un point M $(\vec{r})$ de τ est, d'après la Mécanique quantique et d'après notre interprétation, $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$. L'interaction coulombienne entre les électrons créera une énergie potentielle supplémentaire dont la valeur moyenne rapportée à un électron aura la forme

$$U(\vec{r}) = e^2 \int \frac{|\Psi(\vec{r}', t)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \tag{1}$$

(L'intégration s'effectue dans tout l'espace τ, l'intégrale étant convergente.) Alors l'énergie potentielle totale de l'électron sera $U_0 + U$, ce qui amènera à l'équation généralisée de probabilité suivante (équation de Schrödinger) :

$$\Delta\Psi - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 + U)\Psi = -\frac{2im}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{2}$$

Naturellement si la densité des électrons ρ est négligeable, on aura $U \sim 0$, et l'équation (2) devient l'équation bien connue de Schrödinger.

(2) est une équation intégrodifférentielle non linéaire pour la fonction Ψ. Sa solution dépend évidemment de la densité ρ. Il s'ensuit de (2) par la méthode connue et à l'aide de (1), l'équation de continuité $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}\vec{J} = 0$ et aussi $\int |\Psi|^2 d\tau = $ Cte, si les valeurs de Ψ sur les écrans A et B ne dépendent pas de t (conditions à la limite). Dans ce cas (2) admet une solution de la forme $\Psi(r, t) = \Psi'(\vec{r}) \exp(-iEt/\hbar)$, d'où l'on a

$$\Delta\Psi' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0 - U)\Psi' = 0 \tag{3}$$

qui est l'équation d'amplitude de Schrödinger généralisée.

La solution de l'équation (2) [et de même pour (3)] dans le cas général est sûrement inattaquable pour l'instant. En admettant qu'elle possède

une solution, cette dernière peut être cherchée par la méthode des approximations successives.

L'approximation d'ordre zéro Ψ_0 correspondant au cas $U = 0$ (électrons de petite densité ρ_0 sur A) est, en principe, connue. En remplaçant Ψ_0 en (1) on trouve pour U une valeur connue U_1. En l'introduisant dans l'équation (2), cette dernière deviendra une équation linéaire aux dérivées partielles de coefficients connus dont la solution Ψ_1 sera l'approximation de premier ordre pour Ψ et ainsi de suite.

Soit $U_0 = 0$. Si le faisceau d'électrons est suffisamment large, alors dans un certain domaine $\sigma(\vec{r})$ suffisamment éloigné de ses extrémités, l'énergie supplémentaire U (2) sera presque constante. (On peut lui donner approximativement la forme $U = \alpha\rho$, α, constante.) On aura donc une solution approchée de (3) de la forme $\Psi' \sim \exp 2\pi i \vec{K}.\vec{r}$, où $K = 1/\lambda$ et

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - U)}}. \tag{4}$$

La formule (4) donne la longueur d'onde de l'onde de de Broglie pour le faisceau dense considéré. Naturellement pour $U = 0$ on retrouve la formule classique de de Broglie $\lambda = k/mv$. Cependant, l'équation (3) [et de même pour (2)] considérée pour tout l'espace dans le cas $U_0 = 0$ n'admet pas comme solution une onde plane $\Psi' \sim \exp 2\pi i \vec{K}.\vec{r}$ comme c'est le cas pour l'équation de Schrödinger non corrigée. En effet, une telle solution Ψ' est privée de sens physique.

La correction U dans l'équation (2) peut être trouvée encore de la façon suivante en utilisant l'analogue entre la Mécanique quantique et la Mécanique statistique classique. Dans le cas $U_0 = 0$ considérons un faisceau stationnaire large d'électrons. On peut considérer dans ce faisceau un certain domaine σ où les électrons sont en mouvement presque uniforme de vitesse $\vec{v}$ par rapport à un système immobile K. Dans un système K_0 de vitesse $\vec{v}$ les électrons en question auront une vitesse moyenne $v_0 = 0$. D'après la physique statistique classique ces électrons auront en K_0 une énergie potentielle de densité U' de la forme $U' = \alpha e^2 N^2/V$ (α, étant une constante). Alors l'énergie potentielle moyenne d'un électron sera

$$U = \frac{U'}{N} = \frac{\alpha e^2 N}{V} = \beta\rho = \beta\,|\Psi|^2 \qquad \left(\rho = \frac{eN}{V},\ \text{densité de la charge}\right),$$

ce que nous acceptons pour valable en K aussi. [Cette correction $U = \beta\,|\Psi|^2$ peut être trouvée comme une approximation de (1) comme nous l'avons mentionné plus haut.]

Considérons le cas typique suivant de diffraction des électrons. Soit B un écran plan divisant l'espace en deux domaines I et II et muni d'un orifice *b*. Un faisceau d'électrons se propage en I et passe partiellement

en II par l'orifice *b*. On doit alors résoudre l'équation (2) avec $U_0 = 0$ pour les domaines I et II, Ψ' étant continue sur *b*. Ce cas peut être traité en première approximation de la façon suivante. Dans un certain domaine Σ contenant l'orifice *b*, le potentiel U peut être considéré approximativement comme constant. On aura donc comme solution approchée de (2) en Σ une onde plane avec λ donnée par (4). Comme cela se fait en optique pour des cas pareils, à l'aide du principe de Huyghens, on trouvera, dans le domaine II, les figures de diffraction bien connues mais calculées à l'aide de λ donnée par (4). D'une façon analogue on peut traiter en première approximation le cas de diffraction d'électrons par plusieurs fentes sur un écran, de diffraction par un cristal, de diffusion par un centre, etc. Par exemple, dans le cas de réflexion sur un cristal, on utilisera la formule de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n = 1, 2, \ldots$) mais avec λ donnée par (4).

Des expériences de cette nature par des faisceaux d'électrons de densité notable ρ sont réalisables. Si l'expérience confirme ladite dépendance des figures d'interférence de ρ, on sera obligé de conclure que la Mécanique quantique actuelle basée sur la théorie des opérateurs linéaires, ne décrit qu'une première approximation de la réalité valable pour des petites densités ρ.

(*) Séance du 2 mars 1964.

(1) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 949-955.
(2) *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 201-211.
(3) *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 35-40.
(4) *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 101-112.
(5) *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 241-254.

ULTRASONS. — *Étude de l'absorption des ultrasons par des empilements de billes de verre avec un liquide interstitiel.* Note (*) de MM. **Francis Leleux**, **Zdzislaw Kozlowski**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les ondes ultrasonores transmises par des échantillons formés de billes de verre empilées de façon compacte dans des liquides tels que la glycérine et l'eau subissent une absorption qui est fonction de la fréquence et du diamètre des billes, celui-ci étant inférieur à la longueur d'onde de l'onde incidente.

Les échantillons sont constitués par des billes empilées de la façon la plus compacte possible. Ils sont limités par deux lames de verre d'épaisseur 0,1 mm. Le liquide interstitiel est soit de l'eau, soit de la glycérine. On opère par transmission dans l'eau avec un appareillage utilisé précédemment par deux d'entre nous ([1]). Les fréquences de résonance des transducteurs sont échelonnées de 500 kHz à 5 MHz afin qu'ils soient toujours utilisés à des fréquences n'en différant pas de plus de 20 %, ce qui évite des déformations de l'onde émise. Cette dernière condition assure une parfaite continuité des courbes d'absorption établies en fonction de la fréquence, les changements de transducteurs ne perturbant pas les mesures effectuées en dehors de la zone de Fresnel.

L'échantillon est trop absorbant pour qu'on puisse appliquer la méthode des trois échos ([1]). Les mesures portent uniquement sur l'amplitude reçue suivant que l'échantillon est disposé ou non entre les deux transducteurs. L'absorption calculée en décibels par centimètre a pour expression

$$\alpha = \frac{8,686}{l} \log_2 \frac{A_0}{A_{ep}} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{20}{l} \log_{10} \frac{A_0}{A_{ep}},$$

l désignant l'épaisseur de l'échantillon, A_{ep} l'amplitude de l'écho reçu après un parcours dans l'eau avec échantillon, A_0 l'amplitude de l'écho reçu après le même parcours diminué de l dans l'eau sans échantillon. L'absorption calculée comprend l'absorption du milieu billes-liquide, les pertes d'énergie par réflexion et celles dues à la divergence supplémentaire du faisceau dans l'échantillon.

Les figures 1 et 2 représentent les courbes donnant l'absorption en décibels par centimètre des échantillons en fonction de la fréquence et du diamètre des billes, dans le cas où le liquide interstitiel est de l'eau (*fig.* 1) ou de la glycérine (*fig.* 2). Les courbes d'absorption d'éprouvettes contenant seulement de l'eau ou de la glycérine sont également représentées. On remarque sur les figures 1 et 2 que l'absorption des échantillons croît avec la fréquence et ceci d'autant plus rapidement que le diamètre des billes est plus grand. D'autre part, chaque courbe d'absorption concernant la glycérine a une pente moyenne plus faible que celle de la

courbe homologue (même diamètre de billes) pour l'eau. Toutes les courbes d'absorption, limitées à 40 dB/cm, sont établies dans un domaine de fréquences pour lequel le diamètre des billes auquel elles correspondent est nettement inférieur aux longueurs d'onde dans le verre, la glycérine et l'eau. On peut, par conséquent, utiliser la formule de Rayleigh ([2]) donnant l'amplitude S de l'onde diffusée par une particule en fonction de l'amplitude S_0 de l'onde incidente,

$$\frac{S}{S_0}=\frac{\pi T}{\lambda^2 r}\left[\frac{\Delta m}{m}+\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\cos\alpha\right],$$

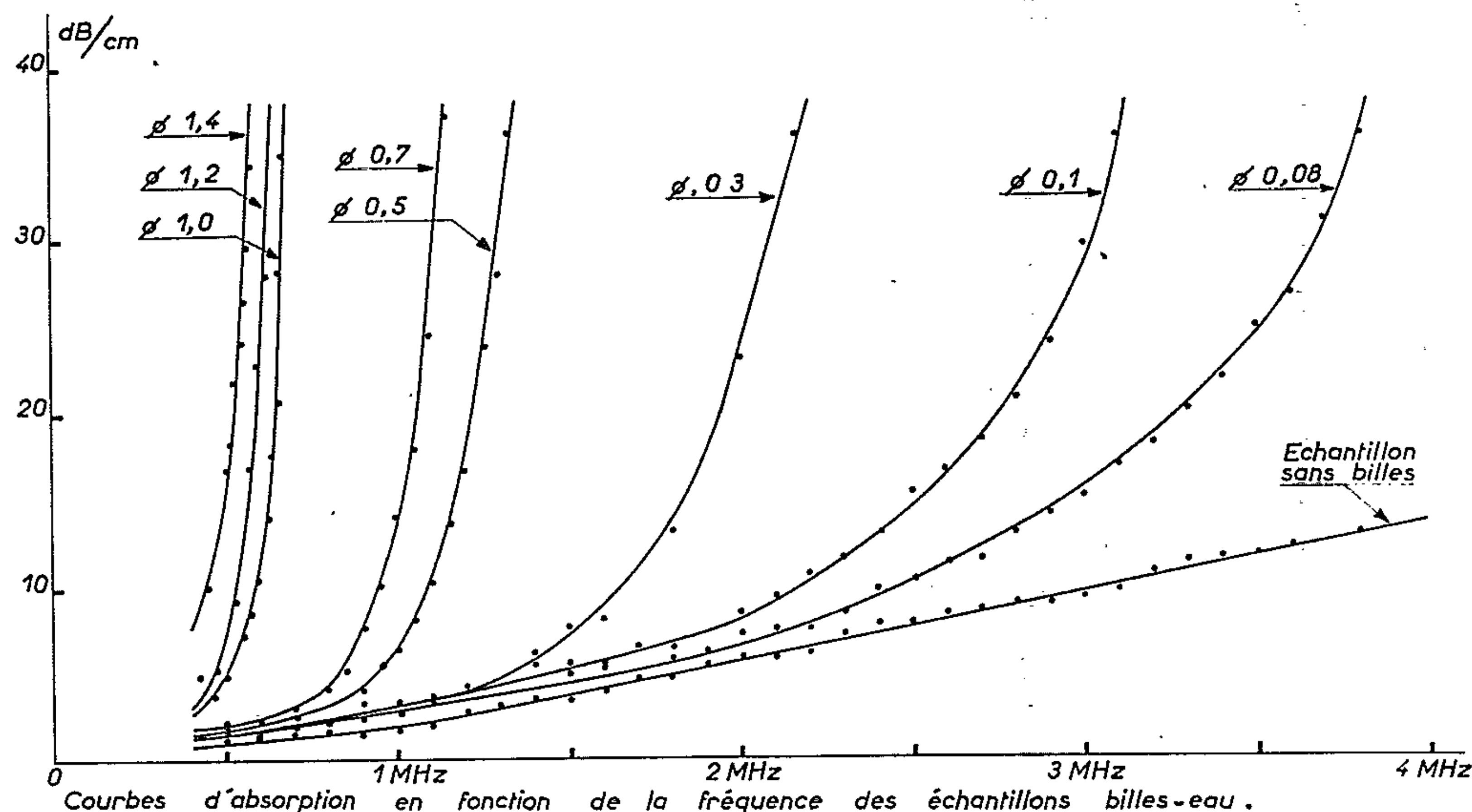


Fig. 1.

T désignant le volume de l'obstacle, λ la longueur d'onde incidente, r la distance du point considéré à l'obstacle, m et Δm l'élasticité du milieu et la différence d'élasticité entre le milieu et l'obstacle, σ et $\Delta\sigma$ la densité du milieu et la différence de densité entre milieu et obstacle, α l'angle formé par la direction de l'onde incidente et la direction considérée.

L'énergie absorbée par diffusion du fait de l'obstacle est par intégration, sur une sphère de rayon r :

$$E_{\text{diff. sphère}}=E_0\frac{4\pi^3 T^2}{\lambda^4}\left[\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2\right].$$

Cette expression est analogue à celle proposée pour des métaux à grosseur variable de grains, par Mason et Mc Skimin ([3]) qui négligent $\Delta\sigma$, les grains étant considérés comme des polyèdres jointifs. L'empilement des billes étant le plus compact possible, le nombre de billes incluses dans un volume cylindrique V, de surface S et d'épaisseur dx est $n=(\pi\sqrt{2}/6)\ (V/T)$. L'énergie diffusée dans ce volume, pour une énergie incidente E_0. S est

$$E_{\text{tot. diff.}}=E_{\text{tot. inc.}}\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi^4\frac{T}{\lambda^4}\left[\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2\right]dx.$$

Le coefficient d'absorption par diffusion s'écrit, par conséquent, c et f désignant la vitesse de phase et la fréquence

$$\alpha_{\text{diff.}} = \frac{2\sqrt{2}}{3}\pi^4 \frac{T}{c^4}\left[\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2\right] f^4.$$

L'absorption par diffusion est donc une fonction croissante de la fréquence et du volume des billes ce que nous vérifions sur les figures 1 et 2.

De plus, s'il s'agissait d'échantillons dont le milieu était isotrope et possédait des caractéristiques (m, σ, ...) intermédiaires entre celles du liquide interstitiel et du verre, on constaterait une absorption supplémentaire, proportionnelle à la fréquence, due à une hystérésis mécanique [Mason et Mc Skimin ([3])]. Par conséquent : $\alpha = \alpha_{\text{hyst. méc.}} + \alpha_{\text{diff}}$.

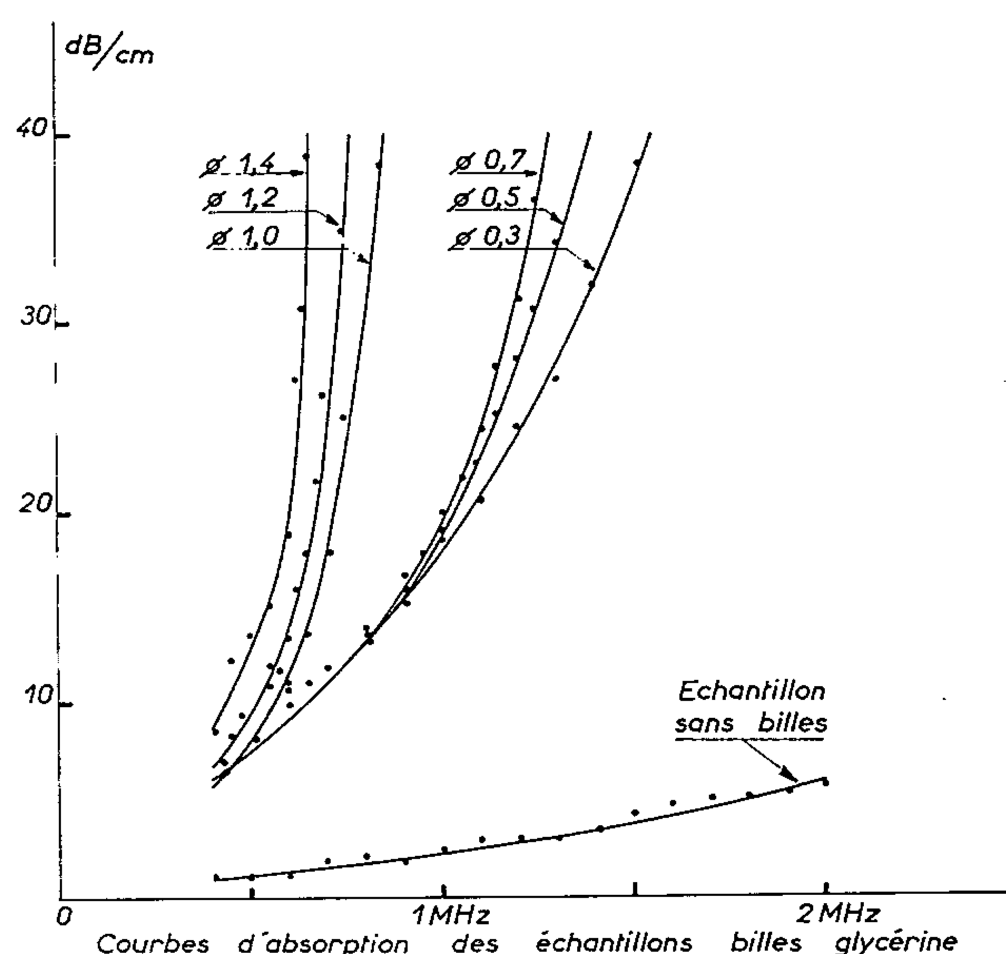


Fig. 2.

Ce terme linéaire, prépondérant aux basses fréquences, permet de supposer que les courbes d'absorption en dessous de 0,4 MHz sont des droites passant par l'origine. Toutefois les courbes d'absorption obtenues expérimentalement croissent plus vite que ne l'indique cette loi (excepté pour le diamètre de billes 0,08 mm). On doit tenir compte d'une absorption supplémentaire causée par les interstices entre billes, absorption qui n'existe pas dans les métaux puisque les grains sont des polyèdres jointifs. Le décalage entre la courbe expérimentale et la courbe théorique croît avec le volume des billes; il est proportionnel au volume des interstices.

La comparaison des valeurs de m, Δm, σ et $\Delta\sigma$ dans le cas de l'eau et de la glycérine montre que l'expression

$$\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi^4 \frac{T}{c^4}\left[\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2\right]$$

a une valeur moindre dans le cas de la glycérine. Les pertes par diffusion sont moins importantes dans ce dernier cas. Ceci expliquerait que les courbes relatives au cas de l'eau, bien qu'ayant au départ une pente plus faible (hystérésis mécanique moins importante), ont par la suite une pente plus forte que celle des courbes homologues relatives au cas de la glycérine, quand l'absorption par diffusion devient prépondérante.

Dans la présentation de ces résultats, on a limité le diamètre des billes à 1,4 mm, des mesures en cours montrant que les caractéristiques des courbes d'absorption relatives à des empilements géométriques (système cubique à faces centrées, système hexagonal) de billes de verre de diamètre supérieur à 1,4 mm diffèrent totalement de celles des présentes courbes, notamment en présentant des pics d'absorption intéressant des domaines restreints de fréquence.

Dans le cas des billes de diamètre inférieur à 1,4 mm, on s'est assuré pour chaque diamètre qu'entre la fréquence où l'absorption atteint 40 dB/cm et celle de 5 MHz aucun écho ne pouvait être détecté, l'absorption restant supérieure à 40 dB/cm.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) J. Wehr, P. Azou et P. Bastien, Mémoires scientifiques de la *Revue de Métallurgie*, 59, n° 5, mai 1962, p. 379-385.

(2) Lord Rayleigh, *Theory of Sound*, II, p. 152.

(3) W. P. Mason et H. J. Mc Skimin, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 19, 1947, p. 464.

(*Centre de Recherches de Physique de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Nouvelles transitions laser dans le domaine* 0,43-0,52 μ *obtenues à partir du spectre du krypton ionisé.* Note (*) de MM. **Pierre Laures**, **Lucien Dana** et **Charles Frapard**, présentée par M. Alfred Kastler.

Cinq nouvelles transitions laser dans le domaine visible ont été mises en évidence. Elles sont produites grâce à une décharge pulsée dans un mélange hélium-krypton. Ces raies ont été identifiées dans le spectre du krypton ionisé.

A la suite d'une étude effectuée sur un mélange krypton-hélium excité par impulsions, nous avons obtenu cinq nouvelles raies laser dans le spectre visible. Ces raies ont été identifiées comme appartenant au krypton ionisé. Les niveaux d'énergie mis à contribution par ces transitions ont pu être précisés par l'étude de l'interaction des différentes raies.

Le tube à décharge employé, de 1 m de long et de 4 mm de diamètre, est obturé par des fenêtres sous incidence brewstérienne. Compte tenu du gain relativement élevé des raies laser mises en évidence, l'angle d'incidence n'apparaît pas critique.

La décharge est excitée par un générateur d'impulsions. La tension crête varie de 4 à 8 000 V. Les impulsions, dont la durée est de 1 μs, ont une fréquence de répétition voisine de 50 périodes. Ces conditions sont analogues à celles qui ont permis de mettre en évidence des raies laser de l'argon ionisé [(1), (2)].

Tableau I.

λ_{air} mesuré (Å).	λ_{vide} calculé (Å).	Transition probable.	Amplitude.	Miroirs.	Remarques.
5 126	5 127,14	$6s\,^4P_{\frac{3}{2}} - 5p\,^4D^0_{\frac{3}{2}}$	Faible	C	Non obtenue avec B
4 695	4 695,74	$6s\,^4P_{\frac{5}{2}} - 5p\,^4D^0_{\frac{7}{2}}$	Intense	A, B, C	-
4 583	4 584,13	$6s\,^4P_{\frac{3}{2}} - 5p\,^4D^0_{\frac{5}{2}}$	Moyenne	A, B	-
4 387	4 387,77	$6s\,^4P_{\frac{5}{2}} - 5p\,^4P^0_{\frac{5}{2}}$	Faible	A	Uniquement avec prisme
4 318	4 319,02	$6s\,^4P_{\frac{5}{2}} - 5p\,^4P^0_{\frac{5}{2}}$	Intense	A, B	Compétition avec 4 695 Å

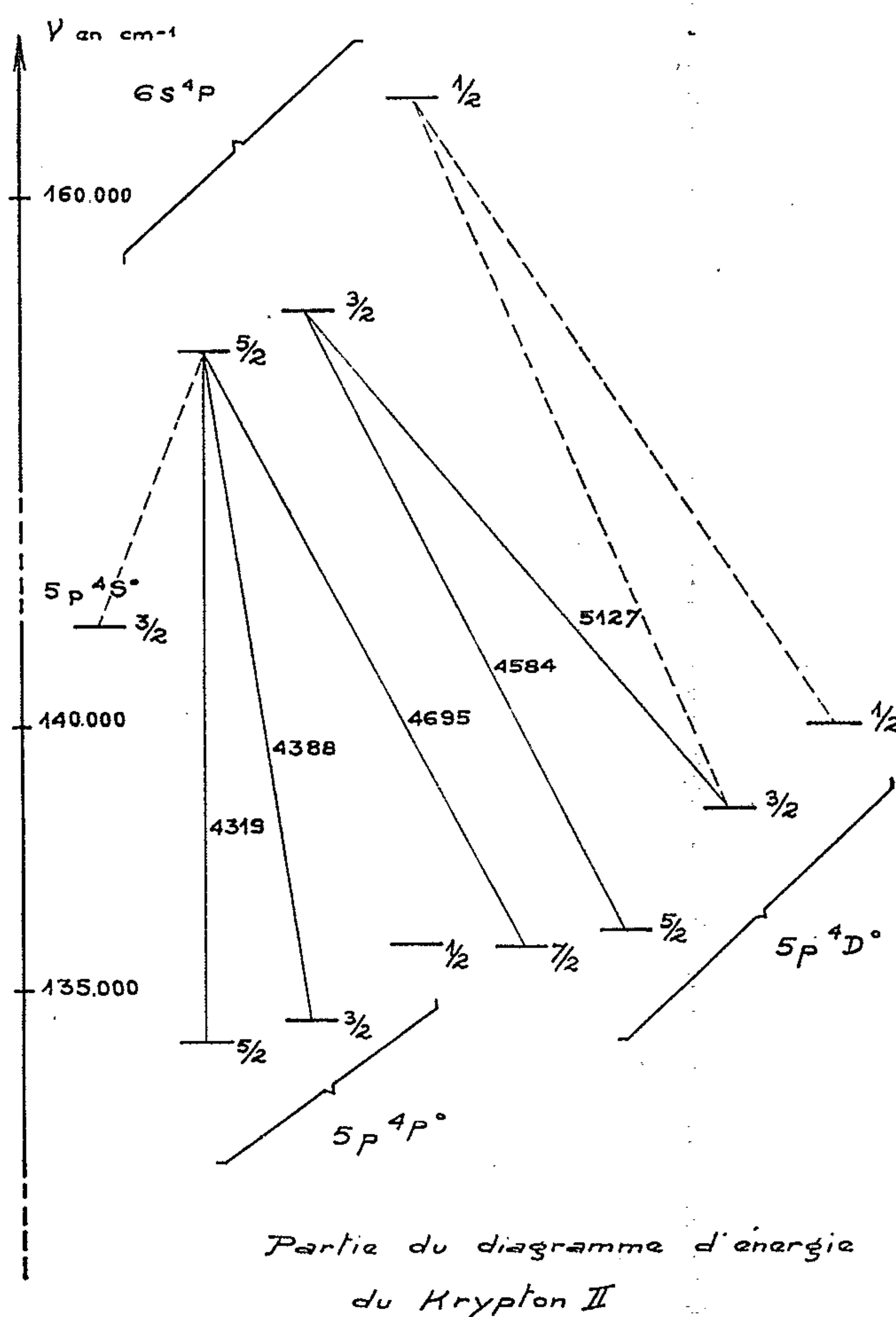
Plusieurs miroirs sphériques sont utilisés en position presque confocale. Ces miroirs, centré sur 4 600 Å (A), 5150 Å (B) et 5 600 Å (C), sont revêtus de couches diélectriques assurant un maximum de réflexion (revêtements Seavom). Trois configurations de miroirs sont employées :

— un Perot-Fabry classique;

— un Perot-Fabry utilisant un prisme placé au minimum de déviation, ses faces étant approximativement à l'incidence brewstérienne, pour obtenir une sélection de fréquence des raies laser (3);

— un système à double cavité, un des miroirs du Perot-Fabry étant remplacé par deux miroirs alignés par autocollimation.

Les conditions optimales de fonctionnement sont obtenues en mélangeant 1 à 3.10^{-3} Torr de krypton à 10 Torr d'hélium environ.



Les longueurs d'onde ont été mesurées par un monochromateur à réseau Perkin-Elmer, fonctionnant en simple passage (réseau 1800 traits). Les résultats sont donnés dans le tableau I ainsi que les conditions d'obtention et les caractéristiques de ces raies laser.

La raie verte 5127 Å n'est pas obtenue avec les miroirs B qui paraîtraient cependant mieux adaptés. En fait, ces miroirs B permettent l'émission de la raie 4 584 Å qui est issue du même niveau que la raie verte, cette dernière de gain plus faible n'apparaît pas dans ces conditions. De même, la raie verte obtenue dans un Perot-Fabry utilisant deux miroirs C disparaît si l'on règle par autocollimation un miroir A ou B (fonctionnement en double cavité), la raie 4 584 Å apparaissant alors de façon intense. Des phénomènes de compétition entre les raies 4 319 et 4 387 Å ont été

également constatés, cette dernière raie étant beaucoup plus intense lorsqu'elle est sélectionnée seule grâce à un prisme.

Les raies 4 696 et 4 319 Å présentent, de par leur intensité, la même caractéristique en fonction du temps que les raies 4 880 Å de l'argon (1) et 5 677 Å du mercure (4). L'émission laser a deux maximums correspondant au début et à la fin de l'impulsion.

Les puissances obtenues sont de l'ordre de 5 W crête pour les raies les plus intenses.

Les raies découvertes sont avec une bonne précision des raies émises par le krypton ionisé et dont les niveaux d'énergie sont donnés tableau I.

La figure 1 représente une partie du diagramme d'énergie du krypton II (5) montrant les diverses raies laser. En traits tirés sont représentées les transitions qui devraient donner un effet laser dans le multiplet et qui satisfont à la règle $\Delta J = \Delta L$. Cette règle empirique formulée par Faust et coll. (6) pour les gaz rares est ici parfaitement vérifiée pour les trois raies intenses, les deux autres étant difficiles à obtenir. Elle devrait conduire à l'obtention d'une raie dans l'ultraviolet proche ($6s\,{}^4P_{1/2} - 5p^4\,P^0_{1/2}$: 3 832,25 Å).

La raie 4 319,02 Å décrite dans cette Note est la plus courte longueur d'onde laser du spectre visible existant actuellement.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) W. B. Bridge, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 128.
(2) G. Convert, M. Armand et P. Martinot-Lagarde, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4467.
(3) A. L. Bloom, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 101.
(4) W. E. Bell, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 34.
(5) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, U. S., Dept of Commerce, N. B. S.
(6) Faust, Mac Farlane, Patel et Garrett, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. 1485.

(Département de Recherches Physiques de Base du Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Diffusion de la lumière par des suspensions de graphite et influence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Samuel Prémilat** et **Paul Horn**, transmise par M. Auguste Rousset.

La diffusion de la lumière par des suspensions de graphite ainsi que la variation de ce phénomène en présence d'un champ magnétique, peut s'interpréter comme une réflexion géométrique sur les plans des lamelles de graphite. On obtient ainsi les valeurs de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption du graphite.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré qu'on pouvait mettre en évidence l'orientation par un champ magnétique de particules en solution ou en suspension, à partir de l'étude des variations de l'intensité de la lumière diffusée par ces solutions placées dans un champ magnétique. Nous avons appliqué cette méthode à des suspensions de particules de graphite dans un mélange de bromoforme et de tétrachlorure de carbone. Les dimensions des particules sont comprises entre 3 et 8 μ, l'indice de réfraction du mélange est de 1,54, le champ magnétique est de l'ordre de 2 000 gauss.

Avant de considérer le phénomène d'orientation par le champ magnétique, il est nécessaire de préciser ce qu'on doit entendre par diffusion de la lumière pour des particules de graphite. En effet, le graphite étant un corps relativement conducteur et très absorbant, il n'est pas possible d'appliquer ici la théorie de la diffusion de la lumière par des particules diélectriques et transparentes comme elle est généralement utilisée. Il nous faut envisager le phénomène sous un autre angle, à savoir celui de l'optique géométrique, comme le font Hodkinson et Greenleaves ([2]). Ainsi, nous avons cherché si l'on pouvait avoir une assez bonne approximation du phénomène en assimilant la diffusion à une réflexion sur les surfaces planes des particules de graphite (structure lamellaire). Aux grands angles de diffusion où nous travaillons, on peut négliger la diffraction ([2]); l'angle θ que font entre eux les faisceaux incident et diffusé, est supérieur à 30° et présente, dans le cadre de notre étude, un intérêt particulier aux environs de 60°.

1. *Réflexion de la lumière par des particules de graphite en suspension.* — Nous avons appliqué à l'interprétation des résultats expérimentaux la théorie de la réflexion métallique ([3]).

Si l'on désigne par $\mathrm{tg}\psi = |R_p/R_n|$ le rapport des amplitudes réfléchies correspondant aux amplitudes incidentes A_p et A_n respectivement polarisées dans le plan d'incidence et normalement à ce plan (ces amplitudes incidentes étant égales en valeur absolue et en phase), $\mathrm{tg}\psi$ passe par un minimum pour une valeur particulière de l'angle d'incidence (angle d'incidence principal) qui correspond généralement à un déphasage égal à $\pi/2$ entre R_p et R_n.

En adoptant les notations habituellement utilisées en diffusion de la lumière, on peut mesurer le rapport I_h/I_v; I_h et I_v étant, respectivement, les intensités de la lumière diffusée lorsque l'incident est horizontalement ou verticalement polarisé; le plan d'incidence, plan défini par le faisceau incident et le faisceau diffusé étant supposé horizontal.

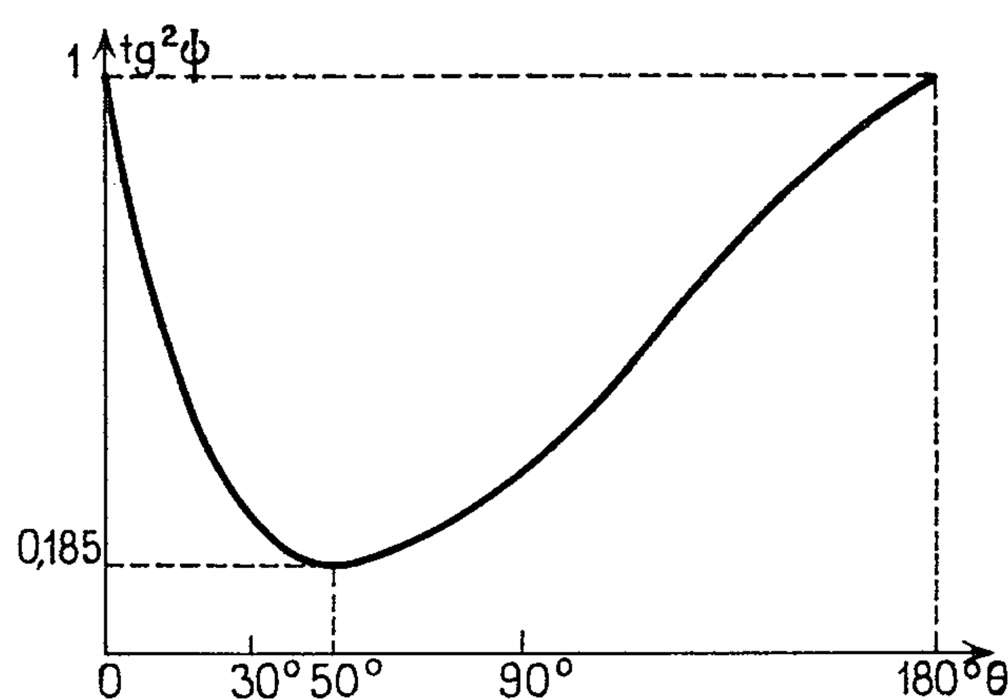


Fig. 1.

On a donc $I_h/I_v = |R_p^2/R_n^2| = \mathrm{tg}^2\psi$ et l'on détermine expérimentalement le minimum de $\mathrm{tg}^2\psi$, soit $\mathrm{tg}^2\psi_0$ (*fig.* 1). Nous trouvons

$$\mathrm{tg}^2\psi_0 = 0,185 \Rightarrow \mathrm{tg}\psi_0 = 0,43,$$

cette valeur minimale, nous l'obtenons pour $\theta_0 = 50°$, ce qui correspond à un angle de réflexion $\varphi_0 = (\pi/2) - (\theta_0/2) = 65°$.

A partir de ces valeurs, il est possible de déterminer la constante d'absorption K et l'indice de réfraction n du graphite. On a, en effet [3],

$$n^2(1 - K^2) = \sin^2\varphi_0(1 + \mathrm{tg}^2\varphi_0 \cos 4\psi_0),$$
$$2n^2 K = \sin^2\varphi_0 \, \mathrm{tg}^2\varphi_0 \sin 4\psi_0.$$

Nous obtenons ainsi $K = 0,83$ et $n = 2,27$ en utilisant pour la lumière, la longueur d'onde $\lambda = 5\,460$ Å. S. Ergun et Mac Cartney [4] ont trouvé récemment pour le graphite les valeurs suivantes : $n = 2,15$ et $K = 0,66$. La valeur que nous trouvons pour n n'est donc pas très différente de celle trouvée par des mesures directes. Par contre, notre détermination de K diverge sensiblement. Notons toutefois que nos mesures portent sur du graphite broyé en suspension; les lamelles ainsi obtenues n'ont sans doute pas leurs faces parfaitement planes. S. Ergun et Mac Cartney ont travaillé sur un monocristal ayant une face de clivage bien nette. De ce fait peut résulter l'essentiel des écarts obtenus. On peut donc, en première approximation (à des angles de diffusion assez élevés) assimiler la diffusion de la lumière par des particules de graphite de dimensions comprises entre 3 et 8 μ à de la réflexion métallique.

Remarquons, de plus, que la valeur de $\mathrm{tg}\,\psi_0$ obtenue situe bien le graphite entre les métaux pour lesquels $\mathrm{tg}\,\psi_0$ est compris généralement entre 0,9 et 1 et les diélectriques transparents pour lesquels $\mathrm{tg}\,\psi_0 = 0$ (angle de Brewster).

2. *Influence d'un champ magnétique sur la diffusion de la lumière par des suspensions de graphite.* — Nous avons utilisé un dispositif analogue à celui adopté dans la Note précédente. Cependant, comme les variations d'intensité diffusée lorsqu'on applique le champ magnétique sont relativement importantes, il nous a été possible de déterminer, pour un angle

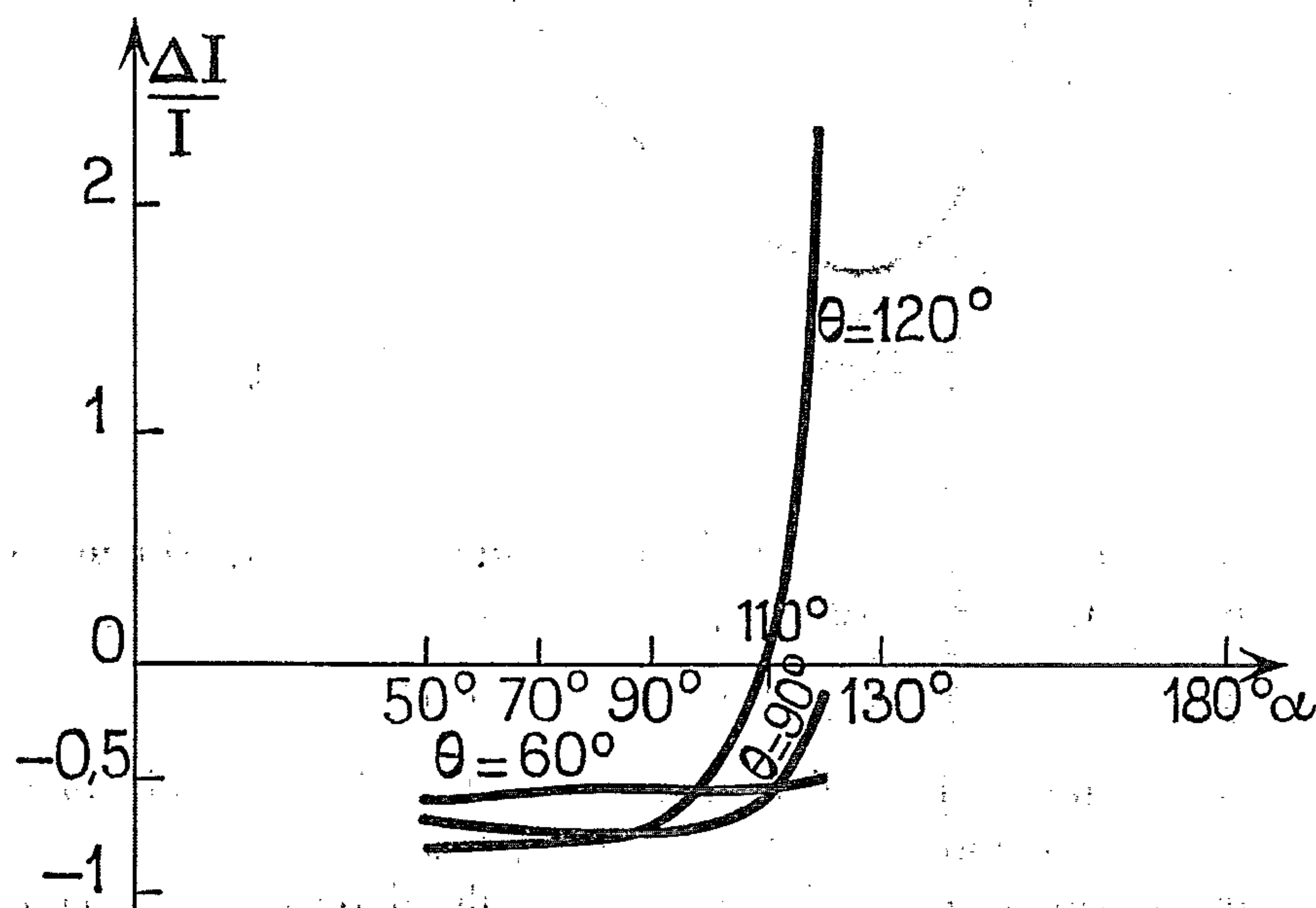


Fig. 2.

de diffusion θ donné, ces variations en fonction de l'angle α du champ magnétique avec le faisceau incident. On voit (*fig.* 2) qu'on obtient un maximum aigu pour $\theta = 120°$ lorsque nous faisons varier l'angle α et que ce maximum correspond à $\alpha = 120°$. Pour cette position, les particules de graphite qui réfléchissent de la lumière dans la direction $\alpha = 120°$ sont celles dont les plans contiennent la direction du champ magnétique; leur nombre s'accroît considérablement lorsqu'on applique le champ (le diamagnétisme est exceptionnellement grand perpendiculairement au plan de clivage).

Par ailleurs, nous avons tracé les courbes donnant les variations d'intensité de lumière diffusée en fonction du champ appliqué. Il nous sera ainsi possible de déterminer l'anisotropie de susceptibilité magnétique du graphite.

Enfin, en observant les courbes de relaxation de ce phénomène en fonction du temps, c'est-à-dire la variation d'intensité lumineuse diffusée

lorsqu'on supprime le champ magnétique, il sera possible de déterminer la constante de diffusion de rotation des particules en suspension.

3. *Conclusion.* — Il semble parfaitement fondé d'interpréter la diffusion de la lumière par des particules de graphite en suspension comme une réflexion sur les surfaces planes des particules. A partir de cette hypothèse, il est possible de déterminer les valeurs approximatives des constantes optiques du graphite : $n = 2{,}27$ et $K = 0{,}83$. Pour expliquer l'influence d'un champ magnétique sur la lumière diffusée par une telle suspension, nous ferons intervenir l'anisotropie de susceptibilité magnétique et la constante de diffusion de rotation des particules. Il nous sera ainsi possible de calculer les valeurs de ces grandeurs.

Nous avons entrepris des expériences similaires avec des suspensions de sulfure de Mo dont les propriétés sont voisines de celles du graphite. Nous avons obtenu dans ce cas, pour l'indice de réfraction et la constante d'absorption, les valeurs suivantes : $n = 0{,}9$ et $K = 1{,}82$. Le champ magnétique a une influence considérable sur la diffusion de la lumière par ses suspensions de sulfure de Mo. Nous ne pouvons pas comparer les constantes optiques que nous obtenons pour cette substance avec des mesures réalisées par d'autres méthodes optiques; de telles déterminations n'ayant pas été faites à notre connaissance.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) S. Prémilat et P. Horn, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3848.
(2) J. R. Hodkinson et I. Greenleaves, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, n° 5, 1963, p. 577.
(3) M. Born et E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press.
(4) J. T. Mc Cartney et S. Ergun, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 197.

(*Laboratoire de Biophysique de l'Institut de Physique de Nancy.*)

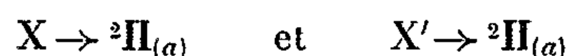
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur les nouvelles émissions du radical* PO *observées au cours de la réaction entre la vapeur de phosphore et l'oxygène atomique.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut**, **Claude Couet** et Mlle **Dominique Houlon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'identification et la classification des nouvelles émissions du radical PO récemment mises en évidence dans la réaction ($P_4 + O$) [1] est discutée en mettant à profit l'observation de cinq autres nouvelles bandes de vibration. Il semble que l'intervention de deux systèmes électroniques $X \rightarrow {}^2\Pi_{(a)}$ et $X' \rightarrow {}^2\Pi_a$ puisse être envisagée d'une manière satisfaisante; les états électroniques supérieurs X et X′ seraient respectivement des états électroniques ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi$.

Une étude de la réaction ($P_4 + O$) nous a permis récemment [1] de signaler 26 nouvelles têtes de bandes localisées dans le domaine d'émission du système γ de PO; nous les avions attribuées à une transition électronique unique du type $X \rightarrow {}^2\Pi_a$ du radical PO et nous avions proposé une analyse provisoire de leurs caractéristiques vibrationnelles et rotationnelles.

A l'appui de nouveaux enregistrements, bénéficiant d'une meilleure résolution et d'expositions plus longues, cinq autres nouvelles têtes de bandes apparemment dégradées elles aussi vers l'ultra-violet ont été mises en évidence (elles sont caractérisées par un astérisque sur les tableaux I et II et la figure). Nos tentatives pour les intégrer dans les deux sous-systèmes $X - {}^2\Pi_{1/2}$ et $X - {}^2\Pi_{3/2}$ du système $X - {}^2\Pi$ précédant ne se sont pas toujours avérées satisfaisantes; cette situation nous a conduits à réexaminer le problème de l'identification de cet ensemble d'émissions nouvelles d'une manière plus approfondie et sous un angle qui nous permette de faire intervenir toutes les données expérimentales.

Nous pensons ainsi actuellement qu'une classification satisfaisante peut être obtenue pour les 31 têtes de bandes observées en envisageant l'intervention de deux systèmes électroniques du radical PO du type



$$X \rightarrow {}^2\Pi_{(a)} \quad \text{et} \quad X' \rightarrow {}^2\Pi_{(a)}$$

les têtes de bandes classées dans l'un ou l'autre de ces deux systèmes ayant par ailleurs les caractéristiques vibrationnelles et rotationnelles indiquées respectivement sur les tableaux I et II.

Sur la figure nous avons séparé les émissions attribuables aux systèmes γ, $X - {}^2\Pi_{(a)}$ et $X' - {}^2\Pi_{(a)}$ appartenant aux deux séquences les plus intenses 0 et −1.

Justification de cette classification. — L' « état inférieur » ${}^2\Pi$ se situerait dans le cas *a* de Hund et serait le même, pour les deux transitions que celui mis en jeu dans les systèmes β et γ, c'est-à-dire l'état fondamental de la molécule PO; nous nous basons pour cela sur le fait que dans les deux systèmes la plupart des têtes observées sont susceptibles d'être

groupées deux à deux avec dans les différents groupes des écarts de nombre d'onde sensiblement constants et voisins de 224 cm^{-1}; cet écart correspond précisément à la séparation entre les sous-états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ observée pour les deux systèmes β et γ (1).

La « nature des états électroniques supérieurs » X et X′ peut alors être précisée de la manière suivante : étant donné l'existence des règles de sélection n'autorisant que des transitions entre états électroniques de même multiplicité et pour lesquelles $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$ nous ne pouvons envisager pour ces états X et X′ que la possibilité d'états $^2\Sigma$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ dont l'existence est permise par les règles de corrélation de Wigner, Witmer pour la molécule PO.

Seule l'intervention de transitions du type $^2\Sigma - {}^2\Pi_a$, $^2\Pi_a - {}^2\Pi_a$ et $^2\Delta - {}^2\Pi_a$ est, par suite, à prendre en considération.

Les caractéristiques rotationnelles auxquelles on peut s'attendre pour chaque bande de ces différents systèmes peuvent être résumées ainsi :

Bande $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_a$ { Sous-bande $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2} \rightarrow$ 2 têtes visibles $P_1 - Q_1$;
» $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{3/2} \rightarrow$ 2 têtes visibles $(P_2, Q_2) - {}^0P_{1,2}$ sat.

Bande $^2\Delta - {}^2\Pi_a$ { Sous-bande $^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi_{1/2} \rightarrow$ 2 têtes visibles $P_1 - Q_1$;
» $^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi_{3/2} \rightarrow$ 2 têtes visibles $P_2 - Q_2$.

Bande $^2\Pi_a - {}^2\Pi_a$ { Sous-bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2} \rightarrow$ 1 seule tête visible P_1;
» $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2} \rightarrow$ 1 seule tête visible P_2.

En nous basant sur les bandes 0,0 les plus intenses nous remarquons par ailleurs sur le tableau I que les bandes de la transition $X - {}^2\Pi$ correspondent à une structure à quatre têtes visibles (deux pour chaque sous-bande) alors qu'une structure à deux têtes visibles seulement (une pour chaque sous-bande) séparées de 224 cm^{-1} (tableau II) caractérise les bandes du système $X' - {}^2\Pi$.

TABLEAU I.

Système $X - {}^2\Pi$.

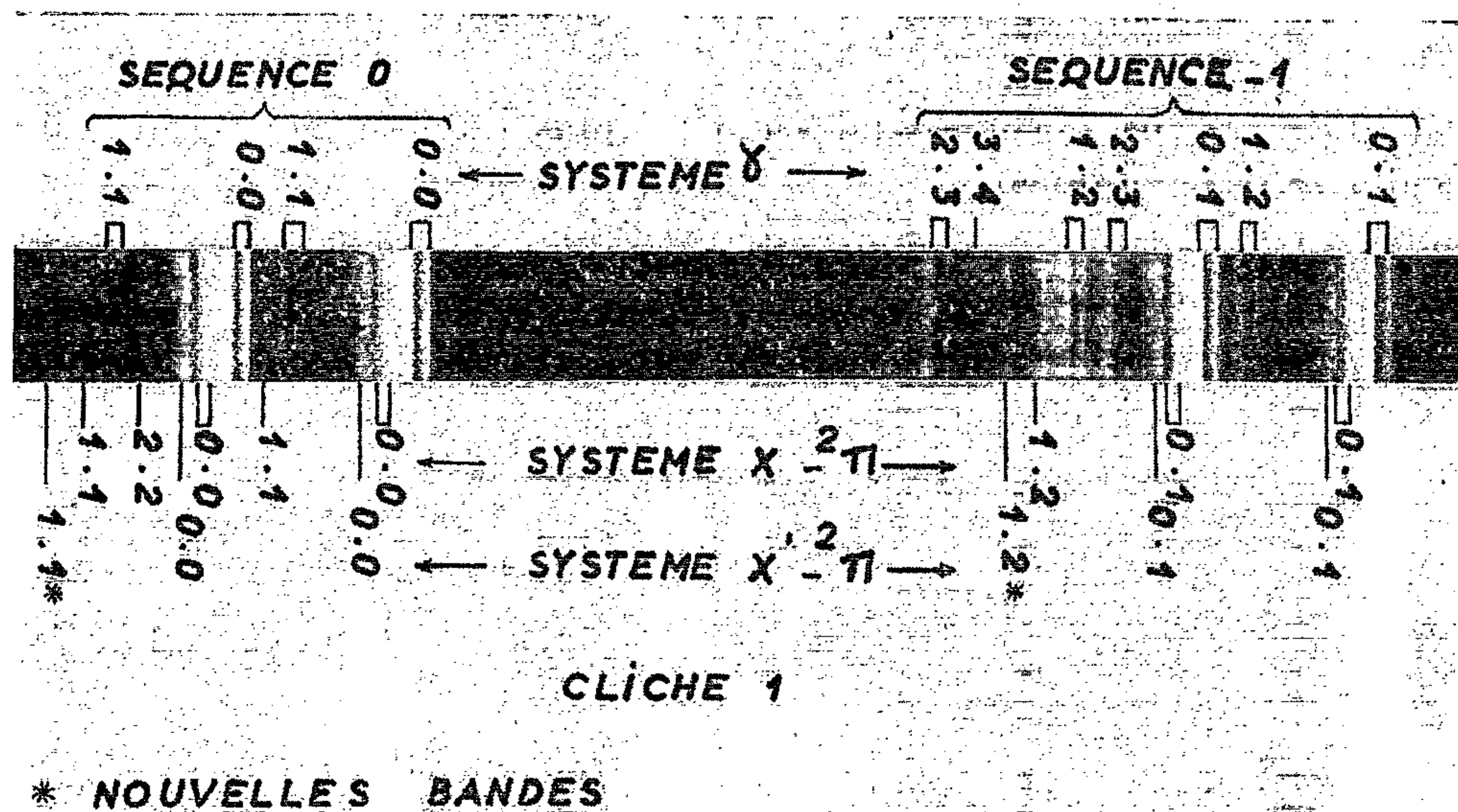
$X - {}^2\Pi_{3/2}$. λ(Å) air.	$X - {}^2\Pi_{1/2}$. λ(Å) air	ν (cm^{-1}) vide.	$v' - v''$.	Têtes.	$X - {}^2\Pi_{3/2}$. λ(Å) air.	$X - {}^2\Pi_{1/2}$ λ(Å) air.	ν (cm^{-1}) vide.	$v' - v''$.	Têtes.
2632,8	-	37 978	0-2	P_2, Q_2	2474,2	-	40 406	0-0	P_2, Q_2
-	2618,0*	38 185	0-2	P_1	2465,0	-	40 555	1-1	P_2, Q_2
-	2616,9	38 201	0-2	Q_1	-	2461,5	40 613	0-0	P_1
-	2604,7*	38 380	1-3	P_1	-	2460,5	40 629	0-0	Q_1
-	2603,9	38 392	1-3	Q_1	2455,4	-	40 714	2-2	P_2, Q_2
2552,2	-	39 171	0-1	$^0P_{1,2}$	-	2451,3	40 782	1-1	Q_1
2551,0	-	39 188	0-1	P_2, Q_2	2393,2	-	41 772	1-0	P_2, Q_2
-	2537,7	39 398	0-1	P_1	2384,6	-	41 919	2-1	P_2, Q_2
-	2536,7	39 410	0-1	Q_1	-	2380,5	41 996	1-0	P_1
2525,9	-	39 577	1-2	Q_1	-	2379,6*	42 010	1-0	Q_1
2475,0	-	40 391	0-0	$^0P_{1,2}$	-	2371,9*	42 146	2-1	Q_1

TABLEAU II.

Système $X'-{}^2\Pi$

$X'-{}^2\Pi_{3/2}$. λ(Å) air.	$X'-{}^2\Pi_{1/2}$. λ(Å) air.	ν(cm⁻¹). vide.	$v'-v''$.	Têtes.
-	2601,0	38 435	1-3	P_1
2549,6	-	39 210	0-1	P_2
-	2535,6	39 428	0-1	P_1
-	2523	39 625	1-2	P_1
2472,9	-	40 427	0-0	P_2
-	2459,2	40 651	0-0	P_1
-	2448,8*	40 823	1-1	P_1
2309,9	-	41 813	1-0	P_2
-	2378,2	42 037	1-0	P_1

Nous pouvons par suite envisager pour l'état X la possibilité, soit d'un état ${}^2\Sigma$, soit d'un état ${}^2\Delta$. L'analogie de structure existant entre ce système et le système γ de PO, rend cependant l'identification de X à un état ${}^2\Sigma$ plus vraisemblable; pour l'état X' il semble, par contre, que la structure vibrationnelle soit caractéristique d'une transition ${}^2\Pi_a-{}^2\Pi_a$; c'est pourquoi nous avons fait figurer respectivement sur les tableaux I et II les caractéristiques rotationnelles attribuables à chaque tête de bande visible dans le cas de transitions ${}^2\Sigma\rightarrow{}^2\Pi_a$ et ${}^2\Pi_a\rightarrow{}^2\Pi_a$.



Ces identifications qui semblent compatibles avec les intensités observées dans chaque sous-bande, sont renforcées si l'on considère les analogies existant entre les molécules PO et NO.

Pour NO on connaît quatre systèmes principaux (β, γ, δ et ε) dont les transitions responsables mettent en jeu le même état fondamental qui est un état ${}^2\Pi_a$. D'autre part, les émissions des systèmes γ, δ et ε se mêlent

assez étroitement les unes aux autres et les analyses rotationnelles effectuées, ont montré que ces systèmes avaient respectivement pour état supérieur des états $^2\Sigma(\gamma)$, $^2\Pi(\delta)$ et $^2\Sigma(\varepsilon)$.

Il faut cependant remarquer que dans le cas de PO par suite de la position relative des émissions des systèmes ($X - {}^2\Pi$) et ($X' - {}^2\Pi$), la courbe d'énergie potentielle de l'état $X'({}^2\Pi)$ serait située légèrement au-dessus de celle de l'état $X({}^2\Sigma)$ contrairement à NO; par contre, ces deux courbes sont situées comme pour NO au-dessus de celle de l'état $^2\Sigma$ du système γ.

La classification en schéma vibrationnel établie pour les bandes de la transition $X - {}^2\Pi$ à partir des têtes Q, les plus intenses, et pour celles de la transition $X' - {}^2\Pi$ à partir des deux seules têtes visibles conduit aux $\Delta G_{(v+1/2)}$ moyens et, par suite, aux constantes de vibration suivantes (en cm^{-1}) :

	$\Delta G_{1/2}$.	$\Delta G_{3/2}$.	$\Delta G_{5/2}$.	ω_e.	$\omega_e x_e$.
État X.....	1369,6	1364	–	1375,2	2,8
» $^2\Pi$.....	1217	1207,2	1185	1233	6,5
État X'.....	1389	–	–	–	–
» $^2\Pi$... .	1218	1198	1190	1232	7

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) H. GUENEBAUT, C. COUET et D. HOULON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3457.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences,*
26, *rue Simon, Reims, Marne.*)

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des spectres infrarouges de quelques chromones dérivées de la patuline.* Note (*) de MM. **François Lalau-Keraly** et **Pierre Nivière**, présentée par M. Jean Lecomte.

Essai d'interprétation des spectres d'absorption infrarouges de chromones dérivées de la patuline dans la région de 2 000 à 650 cm^{-1}, permettant de montrer les chélations qui se produisent dans le cas de l'ester éthylique de l'acide *o*-hydroxybenzoyl-pyruvique et de l'α-céto-β-(*o*-hydroxybenzoyl) butyrolactone.

Afin de préparer les chromones suivantes dérivées de la patuline :

acide 3-hydroxyméthylchromone-2-lactone carboxylique (n° I), acides 3-hydroxyméthyl-6-R chromone-2-lactone carboxyliques ($R = CH_3$, Cl, Br, nos II, III et IV), on a réalisé les synthèses de l'ester éthylique de l'acide *o*-hydroxybenzoyl-pyruvique (n° V) et de l'α-céto-β-(*o*-hydroxybenzoyl) butyrolactone (n° VI).

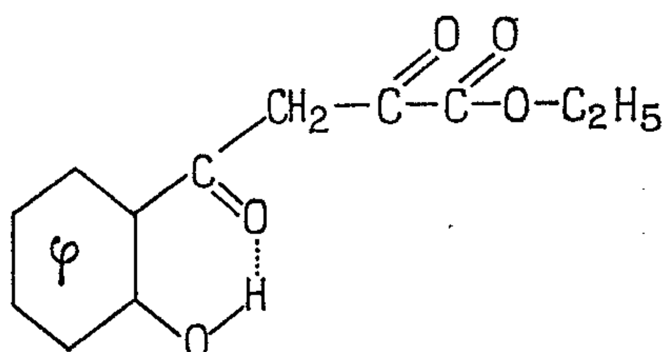
La première figure représente les spectres infrarouges des produits I, II, III et IV, obtenus entre 2 000 et 650 cm^{-1} (en abscisses) avec les transmissions de 0 à 100 % (en ordonnées), sur un appareil Belin licence O.N.E.R.A., à double faisceau et optique en chlorure de sodium. La technique utilisée pour l'obtention de ces spectres est celle des pastilles au bromure de potassium.

Sur ces spectres, on peut reconnaître respectivement à 1766, 1770 et 1762 cm^{-1}, un pic intense qui correspond à la vibration de valence $\nu(C=O)$ de la fonction lactone. Le doublet apparaissant à 1640 cm^{-1} a pour origine la vibration $\nu(C=O)$ due à la fonction pyrone conjuguée avec la vibration de la double liaison $\nu(C=C)$.

Les spectres V et VI ont été tracés à l'aide du même appareil entre 4 000 et 650 cm^{-1}, en utilisant la même technique au Br K.

Sur le spectre n° VI, on retrouve à nouveau la bande à 1762 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(C=O)$ lactone, tandis que, sur le n° V apparaît une bande à 1740 cm^{-1}, provenant de la vibration $\nu(C=O)$ de la fonction ester. Par contre, le spectre de l'ester possède deux bandes à 1671 et 1648 cm^{-1} alors qu'il n'y a qu'une seule bande à 1625 cm^{-1} pour la butyrolactone.

Le composé n° V présentant une bande très aiguë et intense à 3 273 cm^{-1} $\nu(OH)$, on peut penser que la cétone étudiée se trouve sous la forme suivante :



où il y a chélation entre le groupement C=O fixé sur le noyau et le groupement OH fixé en ortho : ce résultat rappelle celui qui a déjà été observé dans le cas de l'orthohydroxyacétophénone.

Le composé n° VI, avec son unique bande à 1625 cm^{-1}, montre qu'il y a aussi chélation interne et que ce corps se trouve entièrement sous la forme énolique. La présence d'un massif d'absorption ν(OH), étendu jusqu'à la région des vibrations ν(CH) et présentant un maximum intense

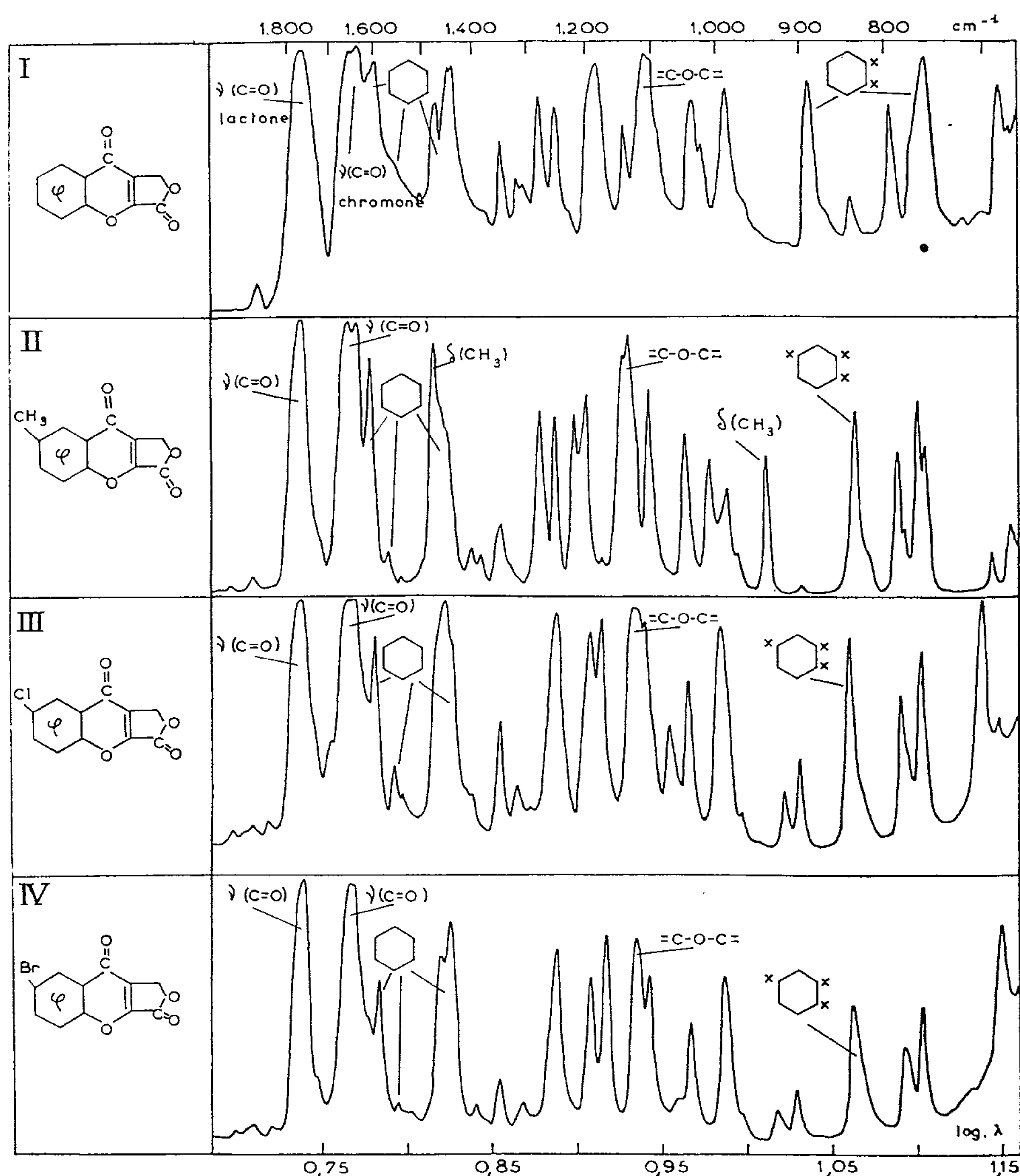


Fig. 1.

I. Acide 3-hydroxyméthylchromone-2-lactone carboxylique.
II. Acide 3-hydroxyméthyl-6-méthylchromone-2-lactone carboxylique.
III. Acide 3-hydroxyméthyl-6-chlorochromone-2-lactone carboxylique.
IV. Acide 3-hydroxyméthyl-6-bromochromone-2-lactone carboxylique.

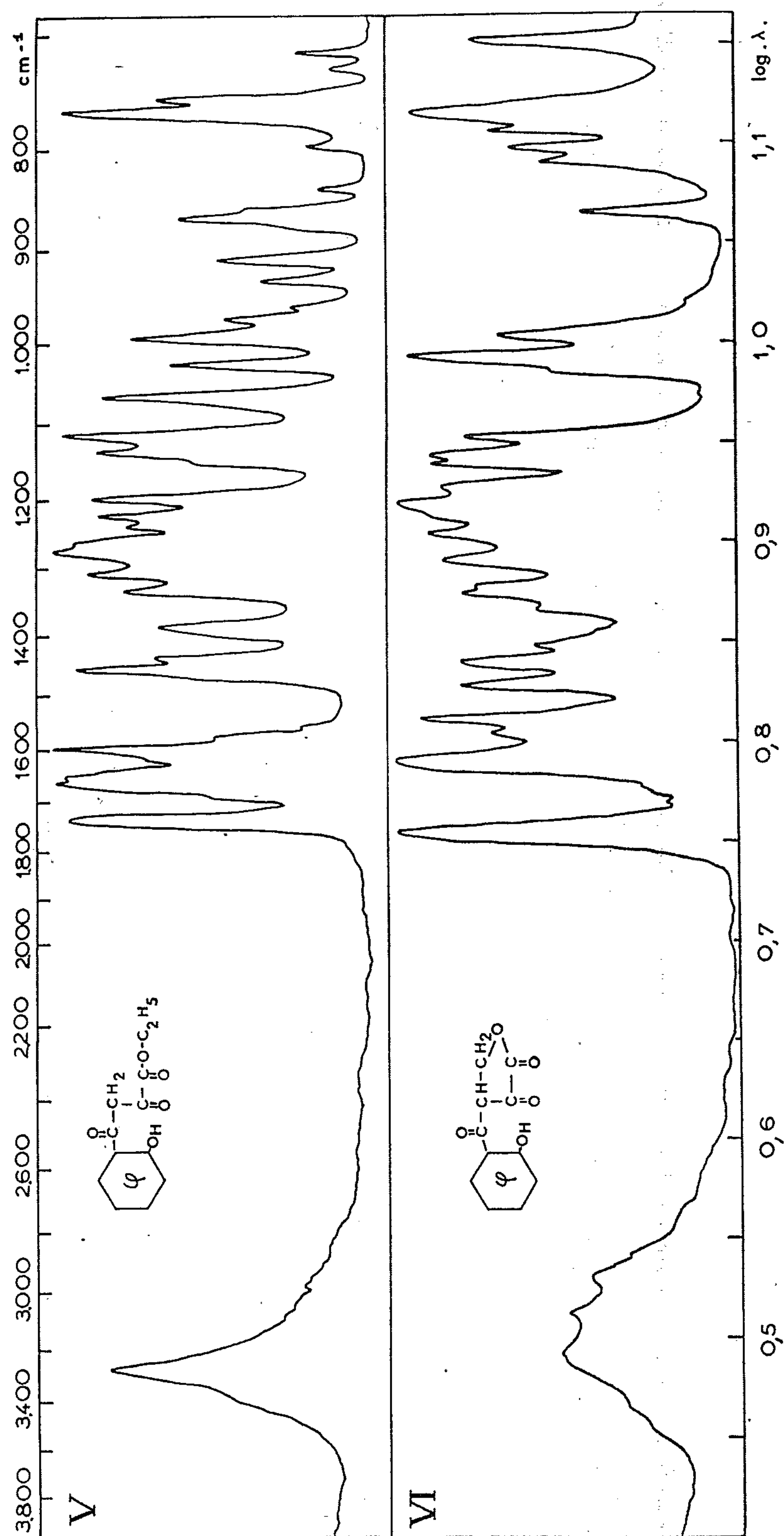
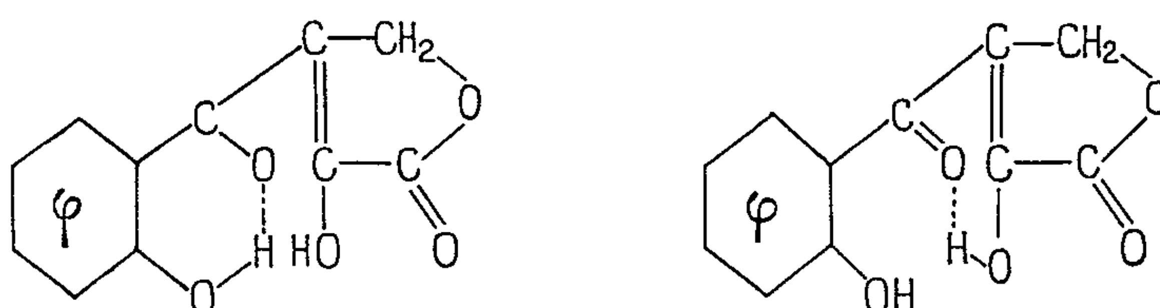


Fig. 2.

V. Ester éthylique de l'acide *o*-hydroxybenzoyl-pyruvique.

VI. α-céto-β-*o*-hydroxybenzoylbutyrolactone.

à 3 220 cm^{-1}, montre qu'on se trouve en présence de deux sortes de vibrations ν(OH) et que la cétone énolisée peut se trouver sous deux formes chélatées suivantes :



Ces hypothèses sont confirmées par le fait que les composés du type n° VI permettent d'obtenir les différentes chromones I, II, III et IV, par élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions hydroxyle de la molécule.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(*Laboratoire O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux,*
et *Laboratoire de Pharmacie Chimique*
de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Clermont-Ferrand.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Détermination par réfraction électronique de l'orientation des microfigures de corrosion.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rivière** et **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On expose une nouvelle méthode expérimentale donnant l'orientation des microfigures de corrosion à la surface des cristaux. Elle est basée sur la réfraction des électrons et appliquée au cas de la blende attaquée par l'acide chlorhydrique à chaud.

Très souvent les attaques chimiques électrolytiques thermiques ou ioniques révèlent des formes prismatiques dont les facettes se confondent avec des plans réticulaires simples.

Certains auteurs [(1), (2)] ont utilisé la réfraction des électrons à travers ces prismes qui se traduit sur les diagrammes de diffraction par des élongations de taches.

Nous avons montré récemment (3) qu'on pourrait déterminer par le calcul les orientations de ces figures de corrosion en utilisant :

1° l'angle φ que fait une direction d'élongation avec la normale à la ligne d'ombre;

2° l'angle δ définissant la position azimutale des électrons par rapport à la surface de l'échantillon.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode expérimentale qui tient compte de ces données et de la variation de la longueur des élongations en fonction de l'orientation azimutale du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon.

Lorsque la direction des électrons est parallèle à la surface de l'échantillon, et à une facette du prisme, l'expérience montre que la longueur de l'élongation passe par un minimum. On peut qualitativement expliquer ce résultat en considérant que la longueur de l'élongation dépend de deux facteurs qui varient en sens contraire :

— la déviation des électrons à travers le prisme est maximale pour l'incidence rasante;

— le flux d'électrons qui pénètrent dans les prismes diminue lorsqu'on s'approche de l'incidence rasante et l'intensité de la partie terminale de l'élongation est alors insuffisante pour être observée. Tout se passe donc comme si cette élongation diminuait de longueur.

L'un de nous a montré par le calcul (3) que l'élongation est alors parallèle à la normale à la facette correspondante. On voit donc que l'orientation des facettes est complètement déterminée lorsqu'on connaît la valeur δ_i correspondant à ce minimum et la valeur $\varphi(\delta_i) = \varphi_i$.

Si l'échantillon est incliné d'un petit angle α dans le faisceau, les résultats précédents restent vrais. On doit seulement effectuer la correction

$$\Delta\delta_i = \frac{\alpha}{\operatorname{tg}\varphi_i}.$$

La précision de cette méthode dépend donc de la mesure de φ_i et δ_i. On utilise un microscope à trois lentilles. L'objet est placé au-dessus de l'objectif en position de réflexion sur une platine goniométrique.

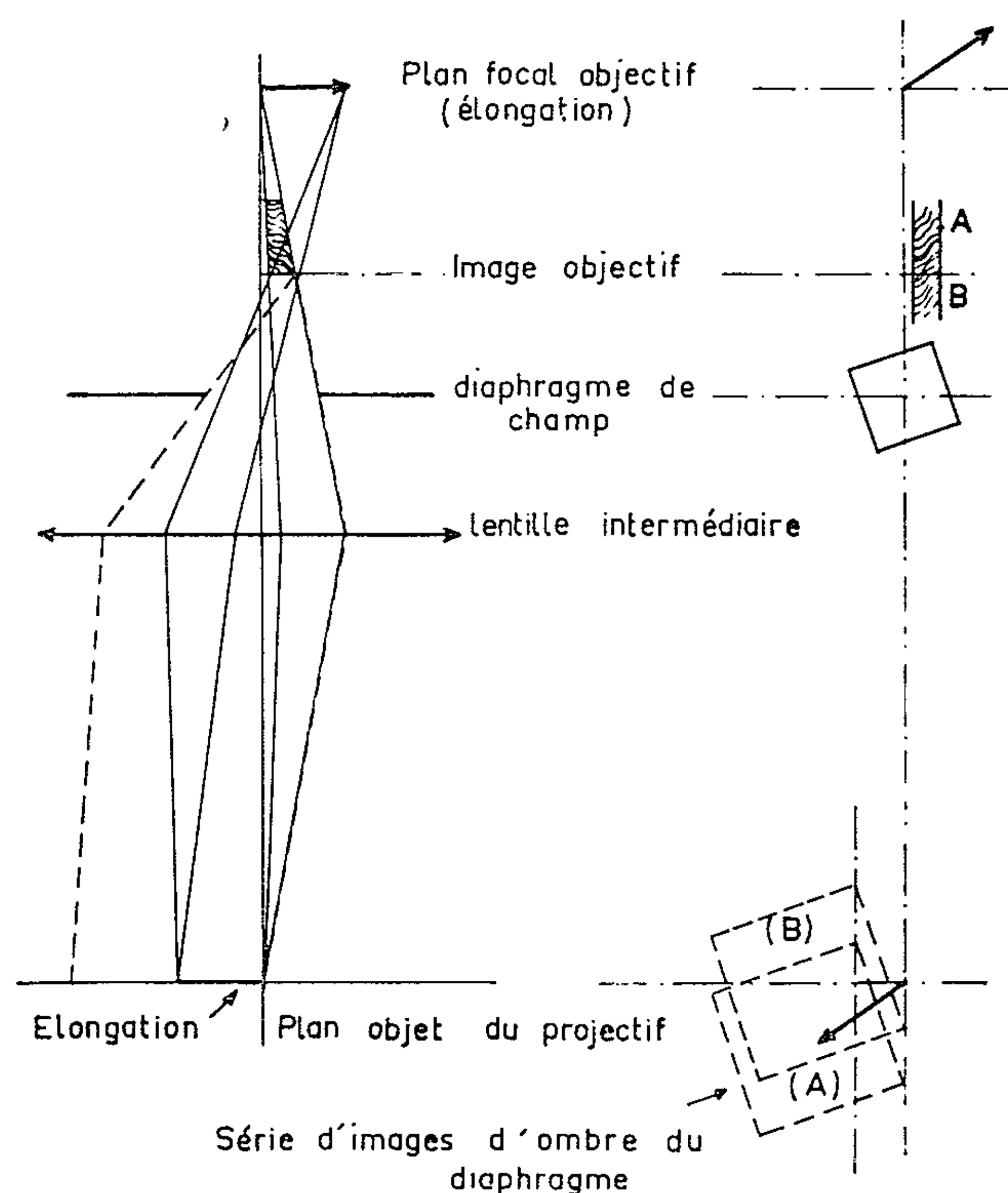


Fig. 1. — Les rayons en pointillé représentent les rayons diffusés par l'échantillon dans toutes les directions. Ces rayons fournissent l'image d'ombre du diaphragme comme le montrent les rabattements (sur la partie droite de la figure) de différents niveaux de la colonne du microscope. Le point A de l'objet engendre l'image d'ombre (A) du diaphragme.

Les courants dans les lentilles sont ajustés de façon à obtenir le schéma optique de la figure 1. On observe que tous les points du domaine inférieur de l'objet diffusent des électrons dans toutes les directions et donnent sur l'écran une série d'images d'ombre du diaphragme de champ qui forment une bande parallèle à la ligne d'ombre, ce qui permet de déterminer sa direction avec une meilleure précision et donc d'améliorer également la valeur de φ_i (précision obtenue : $d\varphi_i \simeq \pm 2^{\circ}$). La figure 2 représente un de ces diagrammes.

L'ouverture du diaphragme de champ a été choisie de telle sorte que le domaine de l'échantillon qui contribue à la formation de l'élongation ait une largeur de l'ordre de 10 μ. La comparaison des images d'ombre

et des répliques nous a montré de plus que la hauteur de ce domaine situé à la partie inférieure de l'échantillon, est de l'ordre de 100 μ pour une valeur de α voisine de 3 degrés. Nous pouvons donc repérer le domaine

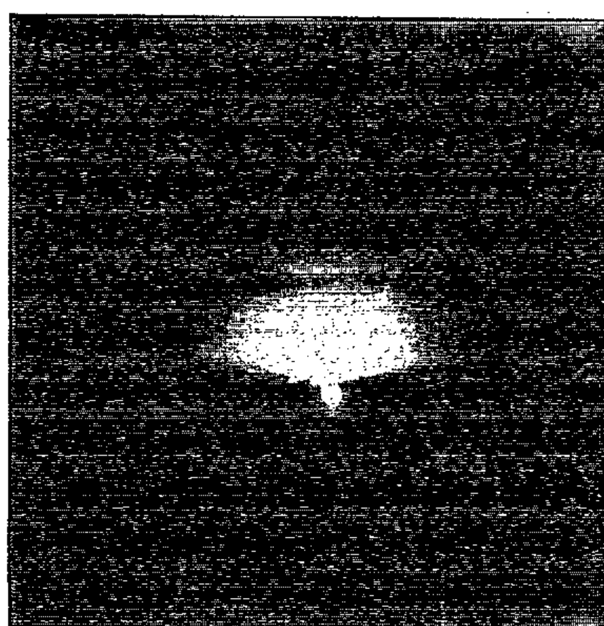


Fig. 2. — Diagramme où figure l'élongation et la bande lumineuse. L'élongation n'est visible qu'à l'intérieur de cette bande. Lorsque l'élongation n'y est pas contenue, on peut aisément en obtenir l'extrémité en translatant légèrement l'échantillon et, par suite, la bande lumineuse, comme on peut l'observer sur la figure.

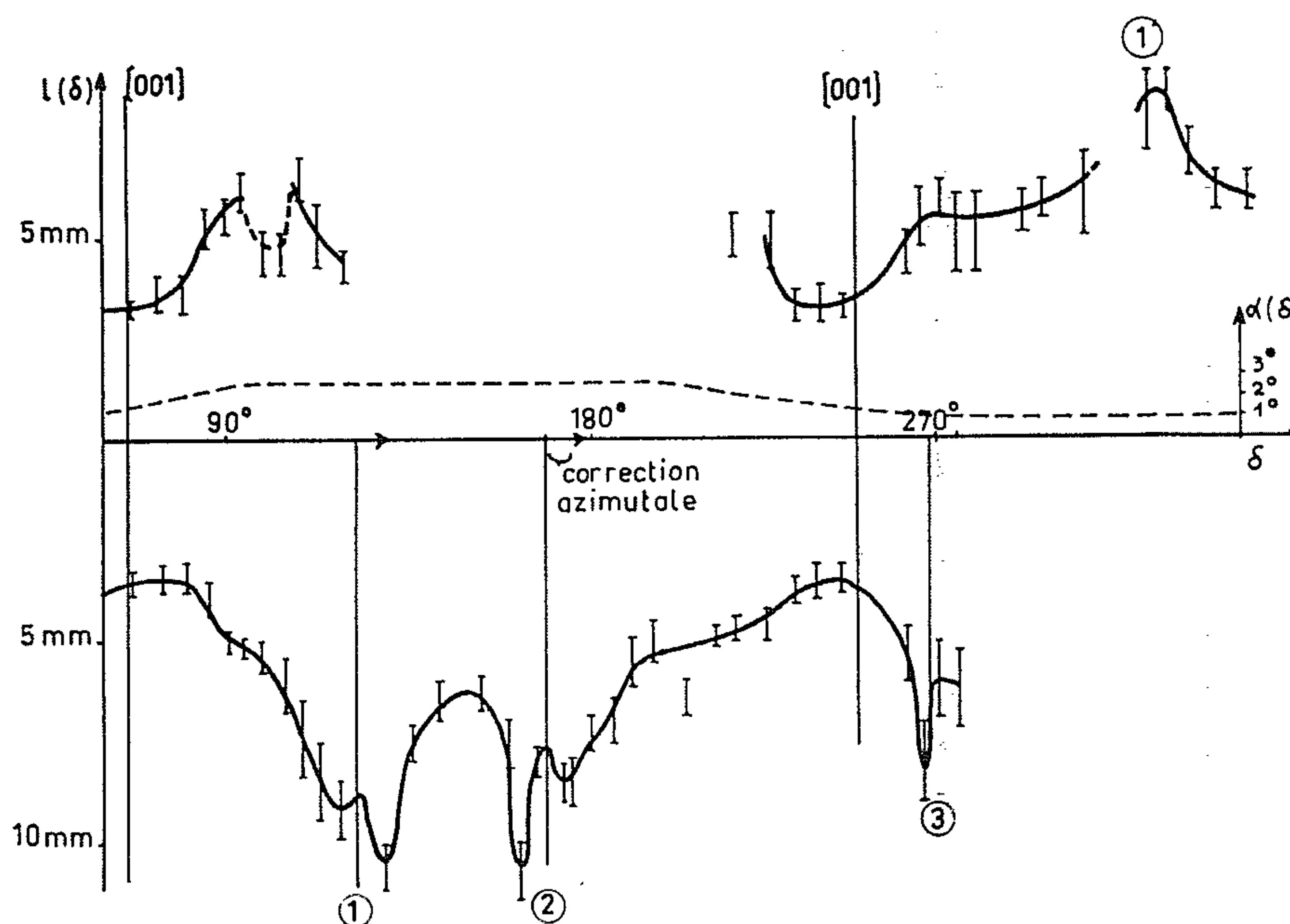


Fig. 3. — Courbe $l(\delta)$.

donnant lieu à la réfraction. On observe les élongations de 5 en 5 degrés et l'on trace la courbe $l(\delta)$ (*fig.* 3) dont les minimums permettent de déterminer les δ_i. Nous obtenons donc pour δ_i une précision de l'ordre de 5 degrés, mais cette précision peut être améliorée en resserrant l'intervalle existant entre deux positions azimutales successives de l'échantillon lorsqu'on s'approche du minimum de l'élongation.

Nous avons étudié l'orientation des facettes qui apparaissent sur un clivage 110 de la blende lorsqu'on l'attaque à l'acide chlorhydrique à l'ébullition. La figure 3 donne la courbe $l(\delta)$ et la projection stéréographique (*fig.* 4) donne l'orientation des facettes avec la précision obtenue. Toutes ces facettes sont très voisines des directions (112) comme l'avait proposé Uyeda ([1]).

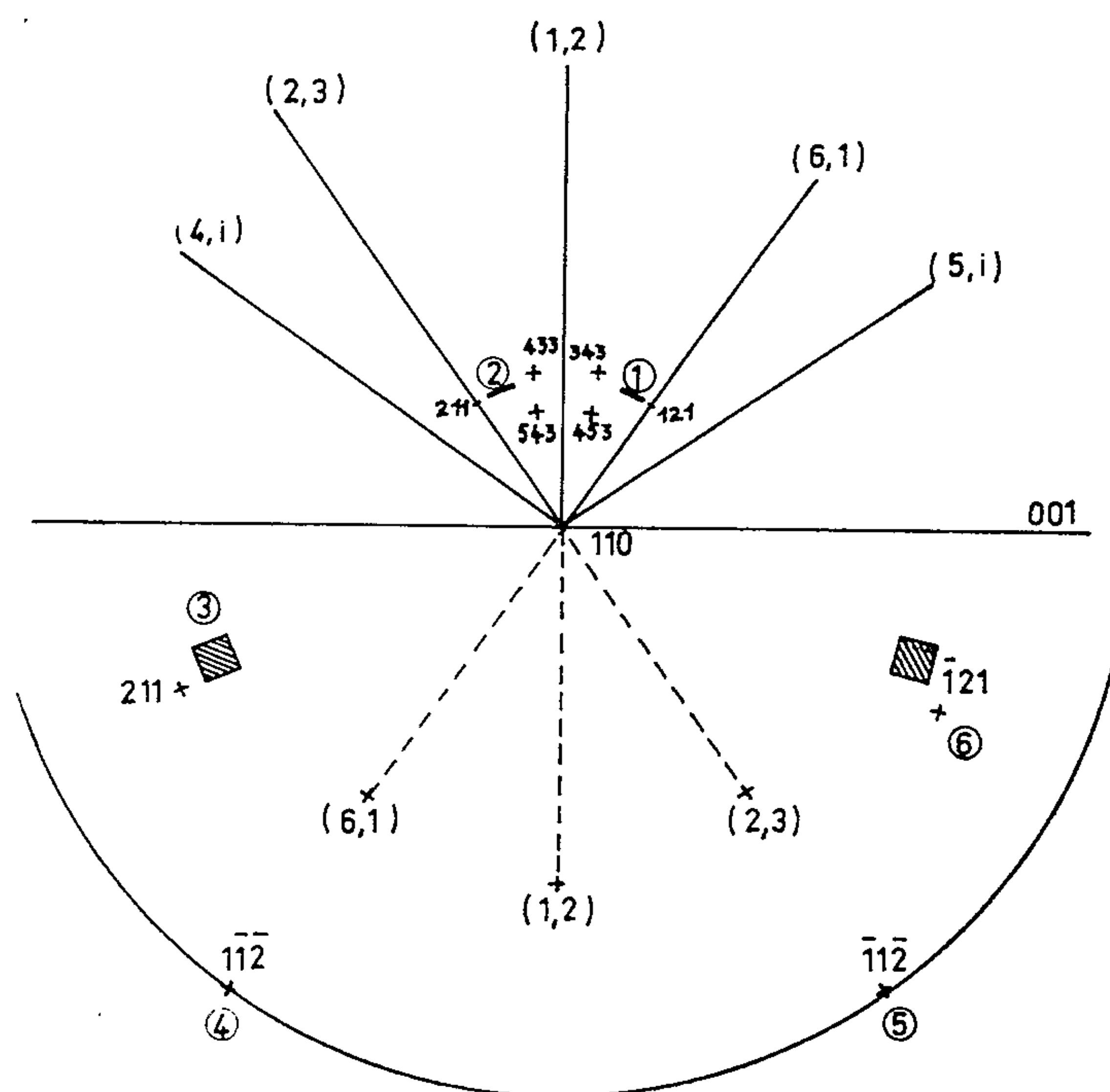


Fig. 4. — Orientation des facettes révélées sur projection stéréographique.

La précision sur la mesure de δ_i dépend de la précision sur la mesure de l, elle est donc principalement fonction de l'intensité du faisceau transmis. Nous nous proposons d'étudier plus complètement cette dépendance et d'appliquer cette méthode à la détermination des figures d'attaque.

(*) Séance du 8 juin 1964.

([1]) R. Uyeda, S. Takagi et H. Hagihara, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 23, 1941, p. 1049.
([2]) M. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, n° 8, 1957, p. 874.
([3]) P. Haymann, *Métaux, Corrosion Industrie*, juillet-août 1962, p. 294.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Épitaxie du molybdène obtenu par décomposition partielle de la molybdénite.* Note (*) de Mme Éveline Gillet et M. Marcel Gillet, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Comparaison de l'épitaxie du molybdène obtenu par vaporisation sur un clivage de MoS_2 à celle obtenue par une décomposition thermique partielle de la molybdénite naturelle sous vide. Cette décomposition se fait dans certains cas par une désagrégation lamellaire. Le molybdène libéré s'oriente alors sur le support encore non décomposé.

Nous avons signalé [1] comment il est possible d'obtenir par vaporisation thermique sous vide des couches de métaux présentant un point de fusion très élevé, le molybdène ou le tungstène par exemple, et par conséquent, de les étudier sous forme de films minces. Nous avons plus particulièrement étudié la croissance des couches de molybdène et de tungstène sur différents supports. Quel que soit le support utilisé, ces couches, obtenues à température ordinaire, présentent en diffraction électronique des diagrammes analogues à ceux obtenus avec des couches amorphes. Ces couches sont très rapidement continues et formées de grains très fins. Ce n'est que pour des températures supérieures ou égales à 550°C qu'elles présentent un aspect cristallisé. Ces métaux réagissent très facilement avec l'oxygène et le carbone, aussi est-il nécessaire d'opérer dans un vide propre et au moins égal à 10^{-6} mm de mercure.

Notre premier objectif était d'obtenir des couches monocristallines par épitaxie. Le choix du support épitaxique est limité par le fait qu'il faut le chauffer à plus de 550°C pour obtenir un dépôt cristallisé. On ne peut donc pas employer de clivages d'halogénures alcalins, même clivés sous vide. Les supports monocristallins d'or et d'argent n'ont donné aucun résultat positif du fait du trop grand écart paramétrique dépôt-support. Cependant, le dépôt de tungstène ou molybdène sur un clivage de MoS_2 conduit à une épitaxie parfaite quand la température du support est égale ou supérieure à 550°C. La figure 1 montre le diagramme obtenu par diffraction d'une couche Mo/MoS_2. L'orientation est alors

$$(110)_{Mo} // (0001)_{MoS_2}, \quad [100]_{Mo} // [11\bar{2}0]_{MoS_2},$$

Cette orientation conduit à trois positions particulières du fait de la symétrie hexagonale du support. Ces trois positions sont représentées par des rectangles sur la figure 2. Le diagramme présente, outre les points de MoS_2 et de Mo, des points de double diffraction qui sont représentés par des croix sur la figure 2. L'épitaxie Mo/MoS_2 est toujours la même quelle que soit l'épaisseur du dépôt et la température du support, pourvu que celle-ci soit suffisante pour produire la cristallisation du métal.

L'étude de cette épitaxie à différentes températures nous a permis de constater que dans le vide, la molybdénite commence à se décomposer

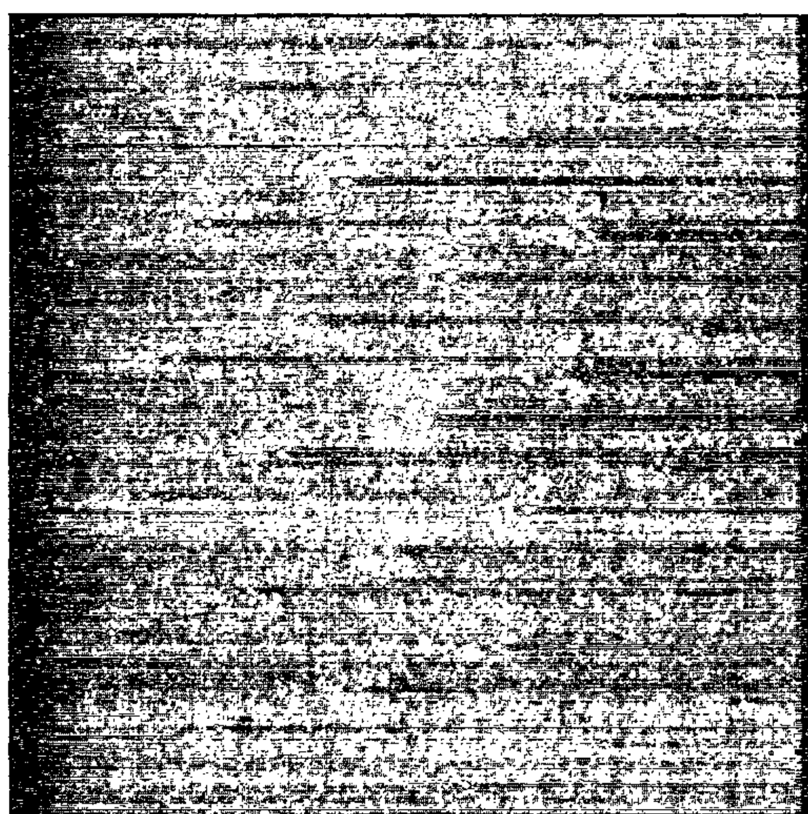


Fig. 1.

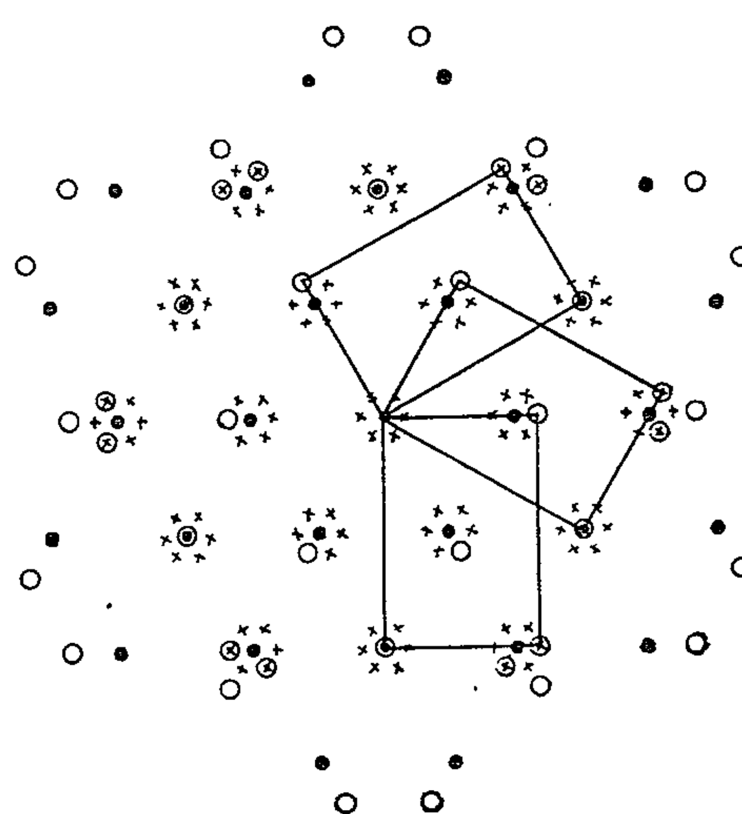


Fig. 2.

Fig. 1. — Diagramme diffraction Mo/MoS_2 obtenue par vaporisation sous vide.

Fig. 2. — Représentation du diagramme de la figure 1.
● Points de diffraction provenant de MoS_2.
○ » » » de Mo.
× » de double diffraction.

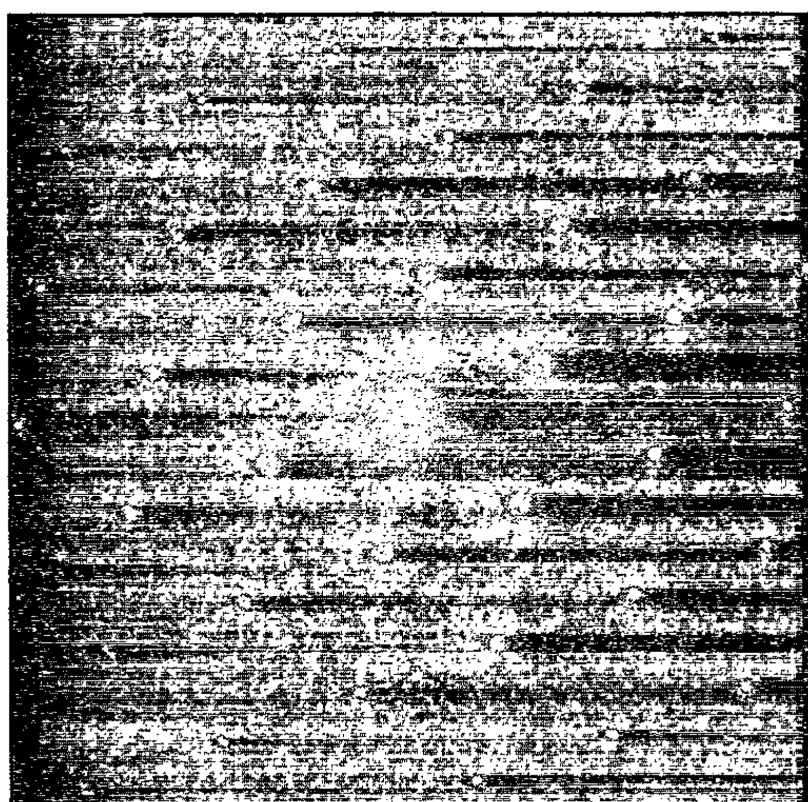


Fig. 3.

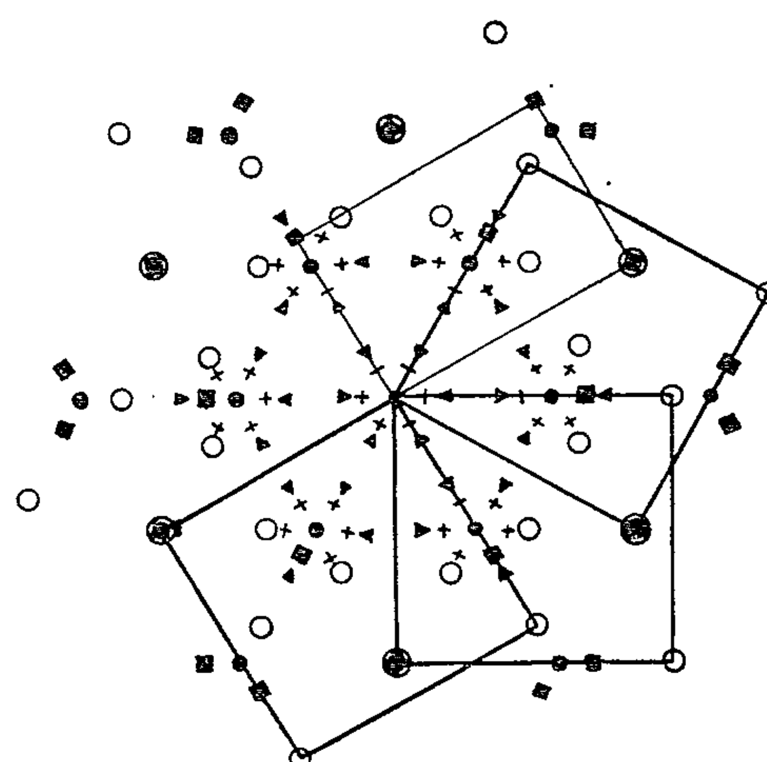


Fig. 4.

Fig. 3. — Diagramme d'une couche de MoS_2 partiellement décomposée thermiquement à 1000°C.

Fig. 4. — Représentation du diagramme de la figure 3.
● Points de diffraction de MoS_2.
■ » » de Mo (1re orientation).
○ » » de Mo (2e »).
× et ▲ » de double diffraction.

à partir de 850°C. Nous avons suivi cette décomposition d'une manière continue dans le microscope électronique. Si la température s'élève régulièrement et est maintenue aux environs de 1000°C, on voit se former sur la couche de MoS_2 une couche de molybdène épitaxée (*fig.* 3). L'épi-

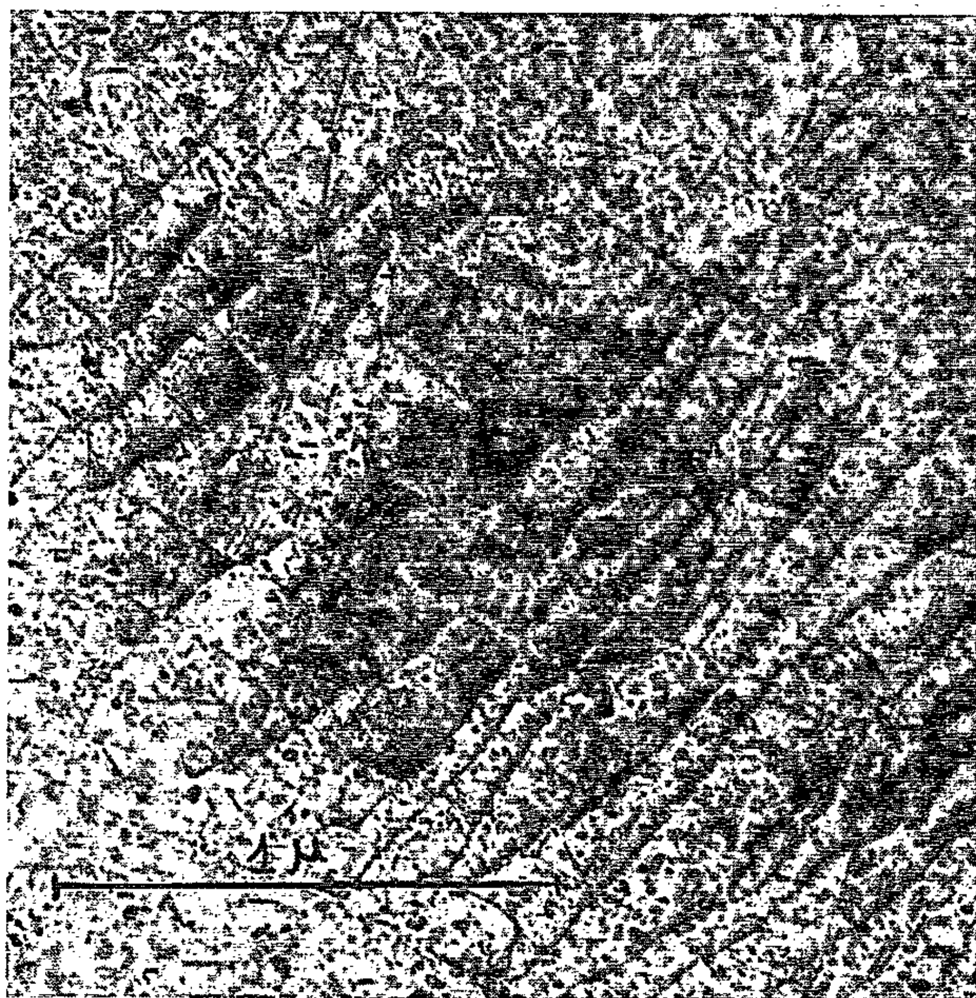


Fig. 5. — Micrographie d'une couche de MoS_2 partiellement décomposée.

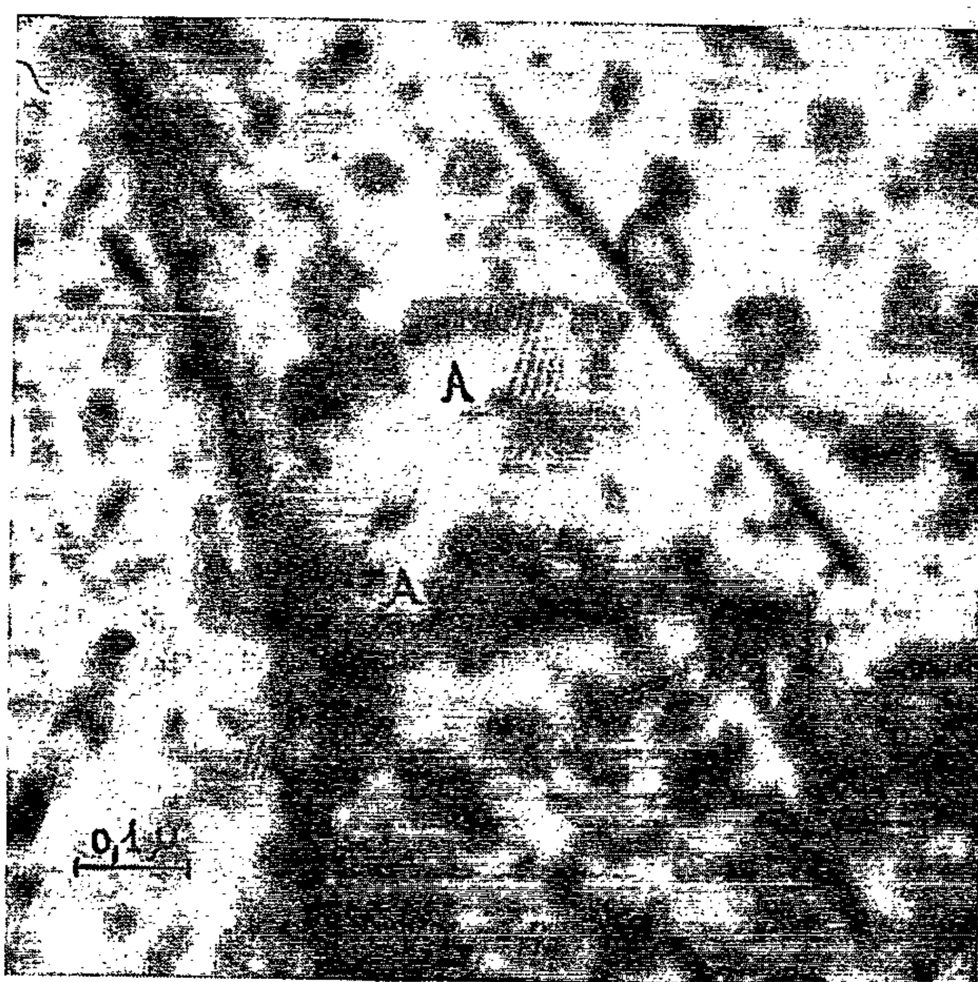


Fig. 6. — Micrographie montrant le dépôt de Mo sur MoS_2 par décomposition partielle de ce support (moirés Mo/MoS_2 en A).

taxie n'est pas alors exactement celle qu'on a dans le cas de la vaporisation sous vide de molybdène sur un support de MoS_2. On retrouve l'orientation

$$(110)_{Mo}//(0001)_{MoS_2}-[100]_{Mo}//[11\bar{2}0]_{MoS_2},$$

à laquelle se superpose l'orientation (*fig.* 4) :

$$(100)_{Mo}//(0001)_{MoS_2}-[100]_{Mo}//[11\bar{2}0]_{MoS_2}.$$

Sur la figure 4, le rectangle tracé en traits fins représente la première orientation et les carrés en gros traits la deuxième orientation. Dans ce cas également, le diagramme présente des points de double diffraction, d'une part de la première orientation et du support MoS_2 (croix) et d'autre part de la deuxième orientation et du support MoS_2 (triangles).

La décomposition de MoS_2 dans ce cas se fait donc par désagrégation des plans (0001) successifs; les atomes de molybdène se réorganisent alors sur la couche sous-jacente qui reste inaltérée comme on peut s'en rendre compte par microscopie électronique. En effet, les réseaux de dislocations dans les plans (0001) non décomposés restent inchangés (*fig.* 5) et l'on peut observer sur les cristallites de molybdène des moirés provenant de la superposition des réseaux du molybdène et de MoS_2 (*fig.* 6), ce qui prouve que l'arrangement réticulaire est intact dans les plans encore non décomposés.

Dans certains cas, la décomposition thermique sous vide de MoS_2 se fait, non pas par une désorganisation progressive de tout le cristal, mais par feuillets successifs, tout en laissant les couches sous-jacentes intactes, ce qui conduit à une épitaxie du molybdène ainsi libéré. Cette épitaxie est cependant différente de celle obtenue par vaporisation thermique sous vide.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Mme E. GILLET, M. GILLET et R. ZOUCKERMANN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 900.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des équilibres thermodynamiques dans le tellurure de mercure et ses solutions solides avec le tellurure de cadmium.* Note (*) de Mme **Huguette Rodot**, présentée par M. Maurice Ponte.

a. HgTe *pur.* — Dans une étude précédente (1), nous avions étudié et interprété quantitativement la concentration des défauts de réseau dans HgTe recuit de 175 à 350°C. Nous avions aussi constaté qu'au-dessus de 350°C apparaissait une autre sorte de désordre. Nous nous proposons ici d'identifier ces derniers défauts, d'interpréter leurs variations de concentration et enfin d'évaluer leur énergie de formation.

Lors de la préparation de HgTe, dans la phase préliminaire de synthèse, nous avons constaté une perte de mercure (évaluée par pesée), correspondant à une concentration de 3 à 4.10^{19} lacunes de mercure par centimètre cube. Pour $T < 350°C$, après avoir observé qu'aucune action de ces lacunes sur les variations de concentration électronique n'était sensible, nous les avons considérées comme neutres et négligées dans nos calculs d'équilibres thermodynamiques.

Cependant si l'on compare, à pression égale et pour des températures $T > 350°C$, les concentrations de défauts déduites des résultats expérimentaux (*fig.* 1) avec les concentrations calculées par extrapolation

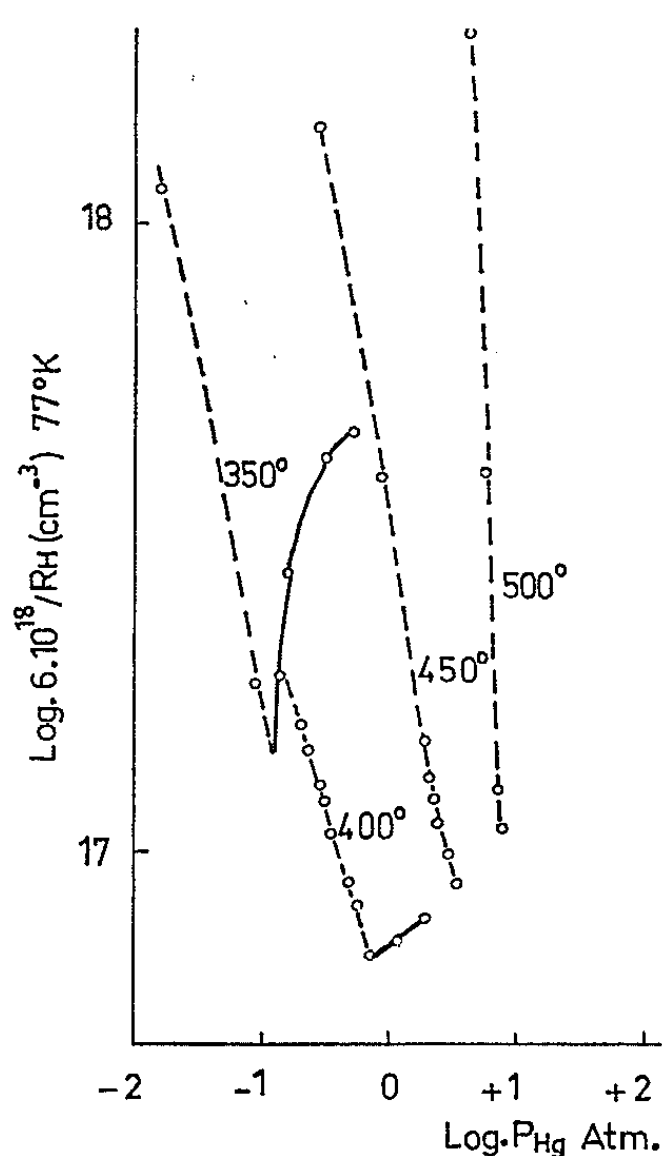


Fig. 1.

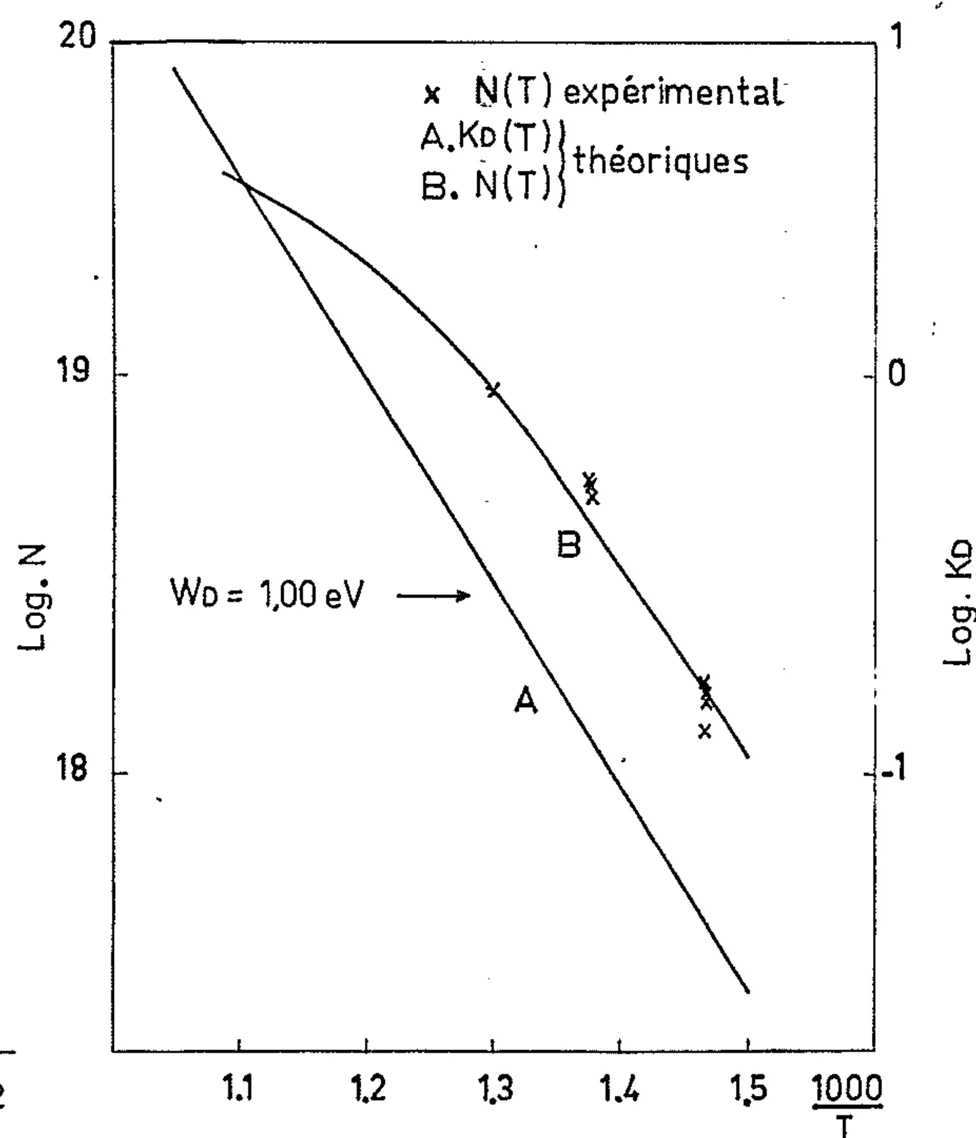
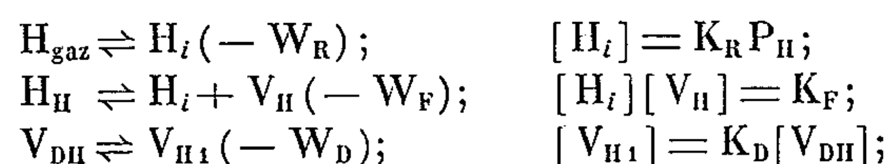


Fig. 2.

du diagramme PTX établi pour $T < 350^{\circ}C$ [1], on constate une différence N qui est portée sur la figure 2 (points expérimentaux). N est de l'ordre de $1{,}6.10^{18}$ pour $T = 400^{\circ}C$ et de 1.10^{19} pour $T = 500^{\circ}C$. Ceci montre que le nombre de lacunes ionisées peut devenir, aux hautes températures, d'un ordre de grandeur comparable à celui des lacunes de mercure neutres aux basses températures.

Nous émettons l'hypothèse, qu'il peut exister dans le tellurure de mercure différentes sortes de lacunes : d'une part des lacunes simples, à faible énergie d'ionisation, en équilibre avec les atomes de mercure interstíciels (désordre de Frenkel), et d'autre part des lacunes accompagnées de déplacements plus ou moins grands des atomes de tellure voisins, dites « lacunes complexes ». Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de tellure situés dans des positions différemment éloignées de leur site normal, peuvent se rapprocher plus ou moins de ce site. Pour un certain éloignement minimal, la lacune peut à nouveau s'ioniser. Le nombre de défauts ionisés doit donc croître avec la température.

Afin d'établir les équations d'équilibre régissant les concentrations des différents défauts, nous admettrons, en première approximation, que sont seuls présents les défauts extrêmes : lacunes complexes neutres, en concentration $[V_{DH}]$, et lacunes presque simples, facilement ionisables, en concentration $[V_{H1}]$. L'équilibre pseudochimique entre ces défauts et la loi d'action de masse correspondante s'ajoutent à ceux qui sont relatifs aux défauts de Frenkel, décrits en [1] :



$$H_{gaz} \rightleftharpoons H_i(-W_R); \qquad [H_i] = K_R P_H;$$
$$H_H \rightleftharpoons H_i + V_H(-W_F); \qquad [H_i][V_H] = K_F;$$
$$V_{DH} \rightleftharpoons V_{H1}(-W_D); \qquad [V_{H1}] = K_D[V_{DH}];$$

W_D est l'énergie nécessaire pour passer de V_{DH} à V_{H1}; pour les autres notations, voir [1]. Nous devons ajouter à ce système la relation

$$[V_{H1}] + [V_{DH}] = C_0$$

exprimant que le nombre total C_0 de lacunes de mercure est une constante pour une préparation donnée du matériau. C_0 peut changer en faisant varier les conditions d'équilibre à la fusion.

La teneur totale en lacunes ionisées est la somme des deux contributions : $[V_H]$, provenant du désordre de Frenkel, et $[V_{H1}]$, provenant de la transformation des lacunes neutres complexes :

$$[V_{H1}^-] = \frac{K_D C_0}{1 + K_D}; \qquad [V_H^-] = \frac{K_F}{K_R P_H}.$$

Pour obtenir la concentration N en porteurs de charge extrinsèques, il suffit de former

$$N = [V_H^-] + [V_{H1}^-] - [H_i^+] = \frac{K_F}{K_R P_H} + \frac{K_D C_0}{1 + K_D} - K_R P_H.$$

Si l'on calcule les valeurs de $K_F/K_R\ P_H$ pour $T > 350°C$, on trouve 1.10^{17} à 400°C et $0,7.10^{17}$ à 500°C, alors que $C_0 = 4.10^{19}$. Nous négligerons donc $K_F/K_R P_H$. A partir de 500°C, $K_R P_H$, est d'un ordre de grandeur non négligeable devant C_0 ; nous en tiendrons donc compte dans les calculs suivants. K_D déduit de la dernière formule est alors

$$K_D = \frac{K_R P_H + N}{C_0 - N - K_R P_H}.$$

Si $C_0 = 4.10^{19}$, $T = 400$, 450 et 500°C, pour différentes pressions, on voit (*fig.* 2, courbe A) que K_D varie exponentiellement avec $1/T$, la pente de la droite étant égale à 1,00 eV.

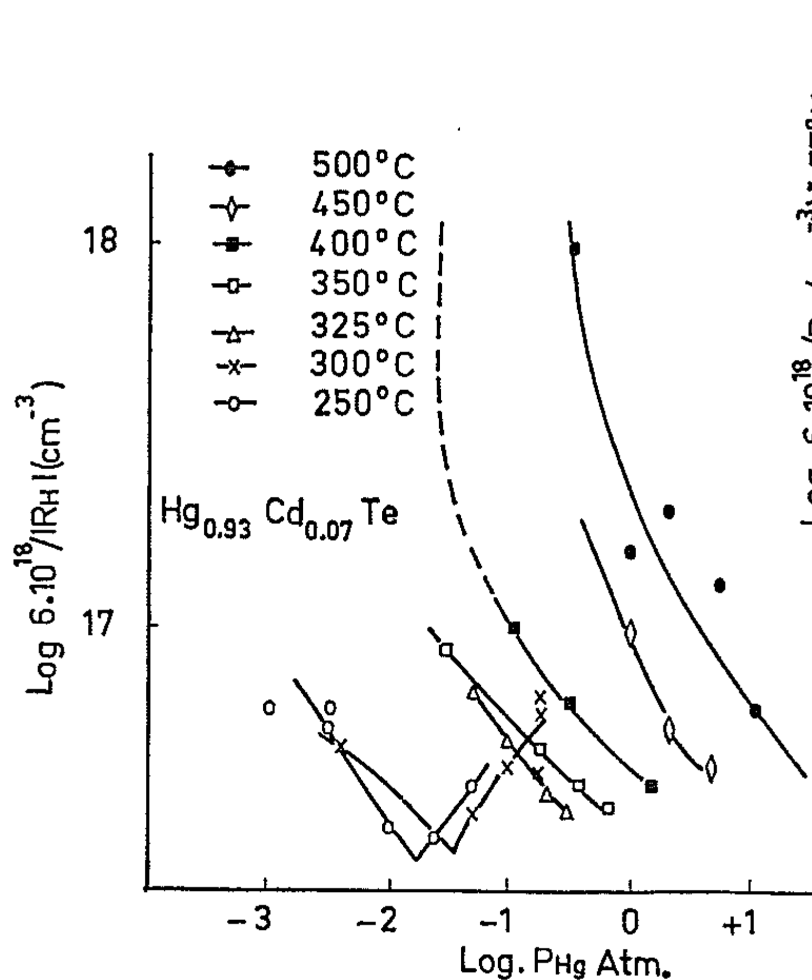


Fig. 3.

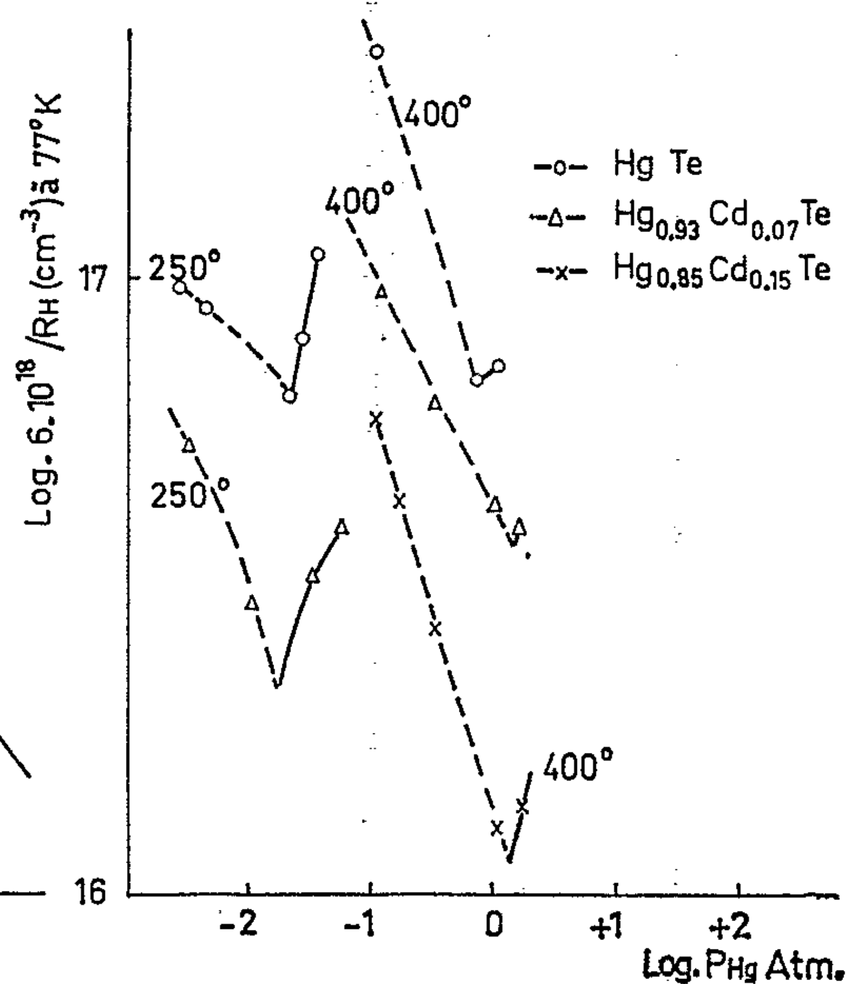


Fig. 5.

D'après les lois de la thermodynamique, $K_D = C_D \exp(-W_D/kT)$. L'énergie de déplacement des Te voisins, W_D, est égale à 1,00 eV. Si l'on calcule le nombre de porteurs N en fonction de K_D, on obtient une courbe (*fig.* 2, courbe B), sensiblement parallèle à la courbe A aux basses températures, mais qui s'infléchit à haute température et atteint un palier pour lequel $N = C_0$. On constate que notre théorie rend très bien compte des résultats expérimentaux.

b. Alliages HgTe-CdTe. — Afin d'étudier, dans les solutions solides de HgTe avec CdTe, l'évolution des défauts en fonction de la concentration de CdTe, nous avons effectué, sur des solutions contenant 7 et 15 % de CdTe, des traitements thermiques dans des conditions de température et de pression similaires à celles utilisées pour HgTe.

La figure 3 représente les résultats obtenus pour des échantillons de composition $Hg_{0,93}\ Cd_{0,07}$ Te. On observe que ces courbes sont tout à fait

semblables à celles trouvées pour HgTe ([1]). Il apparaît une discontinuité vers 325°C, analogue à celle observée vers 350°C dans HgTe. Cependant la mobilité électronique, abaissée dans HgTe aux fortes valeurs de T (*fig.* 4), ne l'est pas dans les solutions solides. La figure 5 représente les variations de la concentration extrinsèque pour les différentes solutions, après des traitements identiques (T = 250°C ou T = 400°C). On constate que, à pression égale, la concentration des porteurs de charge décroît avec la teneur en HgTe. Ceci ne peut s'expliquer, pour T = 250°C, que par une variation des paramètres K_R et K_F, ces paramètres décroissant avec la

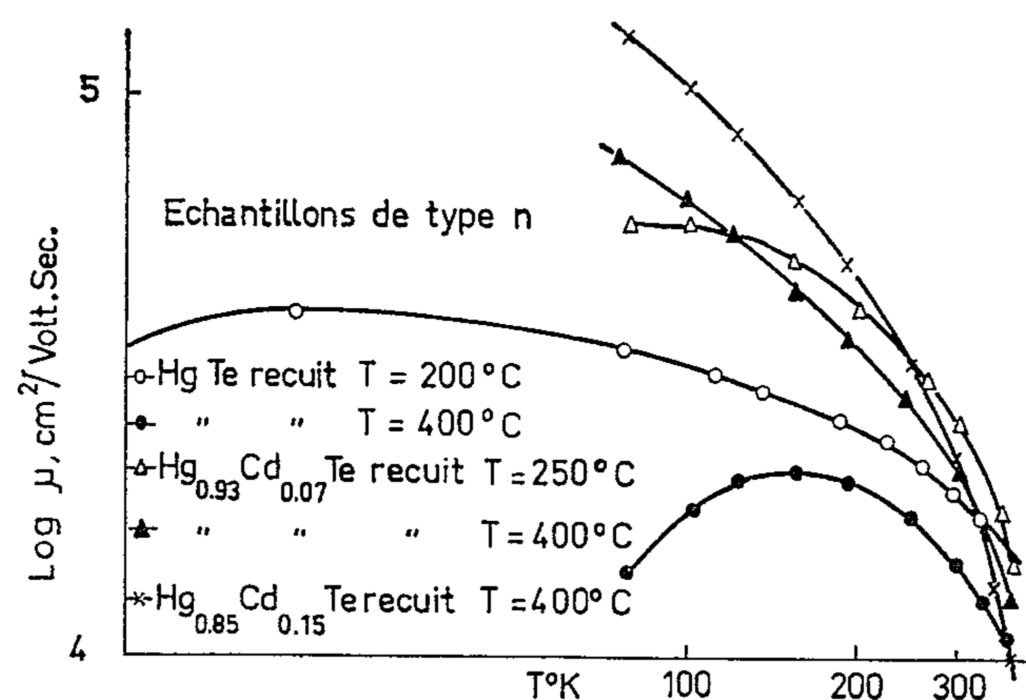


Fig. 4.

teneur en mercure. Pour T = 400°C, on peut affirmer, en outre, que le nombre de lacunes ionisées provenant des défauts neutres est plus faible, lorsque la concentration en CdTe augmente. Ceci peut être dû à l'introduction d'atomes de cadmium dans les sites de cations vacants.

En conclusion, les observations sur les défauts, dans le tellurure de mercure et les solutions solides étudiées, peuvent être interprétées en admettant qu'il existe des lacunes de mercure ayant différentes énergies de formation : des lacunes simples s'ionisant à basse température, et des lacunes complexes, qui seraient accompagnées de déplacement d'atomes de tellure voisins, et qui pourraient se transformer, sous l'effet de la chaleur, en lacunes ionisables. Cependant ces lacunes sont nettement moins nombreuses dans les solutions solides, d'où l'existence de mobilités élevées dans ces matériaux, même pour des températures de recuit où les lacunes complexes s'ionisent.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) H. Rodot, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 85-93.

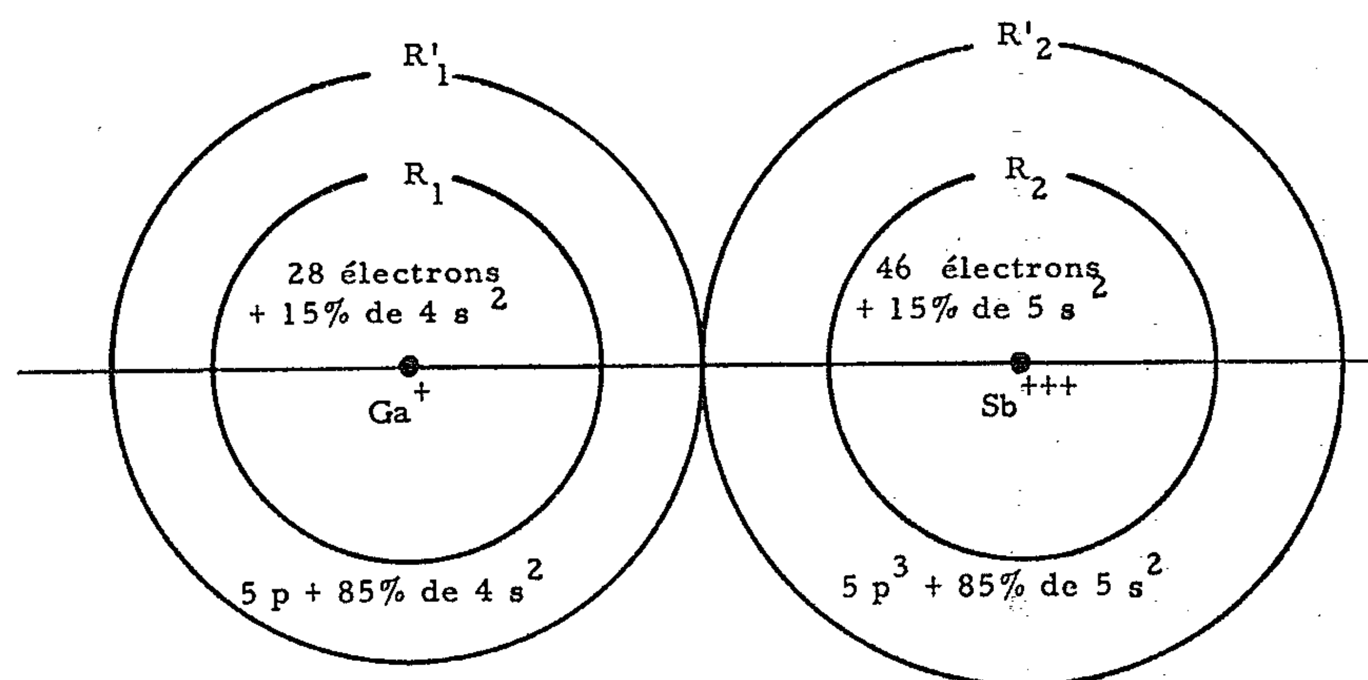
(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude d'un modèle du potentiel électronique dans l'antimoniure de gallium.* Note (*) de M. **Guy Bordure**, transmise par M. Louis Néel.

Modèle de potentiel électronique dans l'antimoniure de gallium, devant être utilisé pour déterminer la structure de bandes de ce composé par la méthode de Kohn-Rostoker.

1. *Introduction.* — Le calcul des bandes d'énergie électronique dans les semi-conducteurs par la méthode de Kohn-Rostoker ([1]) nécessite la connaissance de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde électronique radiale sur la surface de sphères arbitraires entourant chaque atome, à l'extérieur desquelles le potentiel est supposé constant. Pour ce faire, il faut disposer du potentiel électronique. Je propose ici un modèle destiné à calculer approximativement le potentiel dans l'antimoniure de gallium GaSb.

2. *Choix du modèle.* — La configuration électronique de l'atome de gallium comprend un cœur de 28 électrons répartis dans des cases quantiques complètes, deux électrons $4s$ et un électron $4p$; celle de l'atome d'antimoine est formée d'un cœur de 46 électrons, deux électrons $5s$ et trois électrons $5p$.



Distribution des charges électroniques.

La quasi-identité entre les électronégativités ($\sim$1,82) des atomes de gallium et d'antimoine conduit à considérer la liaison comme purement covalente.

Cette hypothèse est renforcée par le fait que la distance interatomique Ga-Sb (5 *u. a.*) (unités atomiques) est très voisine de la somme des rayons de covalence du gallium (2,36 *u. a.*) et de l'antimoine (2,66 *u. a.*). J. Callaway ([2]) dans l'évaluation du potentiel de GaAs, a montré que

l'influence de la partie ionique de la liaison due à l'électronégativité plus importante de l'arsenic ($\sim$ 2,20) pouvait être négligée à cause de l'effet compensateur du potentiel de Madelung. Je supposerai donc la liaison GaSb covalente.

Pour évaluer la distribution des charges, je vais prendre le schéma simplifié suivant : deux atomes voisins seront constitués par deux sphères jointives neutres de rayons R'_1, R'_2 ; à l'intérieur de chacune de ces sphères, je considère une sphère concentrique, dont le rayon R_1 ou R_2 sera choisi de telle sorte que les électrons qui participent à la liaison tétrahédrique hybride du type sp^3 n'y pénètrent pratiquement pas (*fig.*).

Pour choisir R_1 et R_2, j'ai utilisé les résultats de W. et D. R. Hartree et M. F. Manning ([3]), E. C. Ridley ([4]) donnant pour les ions Ga^+ et Sb^{+++} les fonctions

$$Z_{nl}(r) = 2(2l+1)\frac{\int_\infty^r P_{nl}^2(r)\,dr}{\int_\infty^0 P_{nl}^2(r)\,dr}, \tag{1}$$

$P_{nl}^2(r)\,dr$ représente, à une normalisation près, la probabilité de présence d'un électron d'état (n, l) dans l'espace compris entre deux sphères de rayons r, $r+dr$; par suite, $Z_{nl}(r)$ est la probabilité de présence de tous les électrons d'état (n, l) en dehors de la sphère de rayon r.

J'ai choisi $R_1 = R_2 = 1{,}60$ u. a. de telle sorte que les électrons $4s$ de Ga^+ et $5s$ de Sb^{+++} aient une probabilité de 85 % d'être à l'extérieur des sphères de rayons R_1, R_2; j'ai choisi $R'_1 = 2{,}40$ u. a. pour le gallium et $R'_2 = 2{,}60$ u. a. pour l'antimoine.

	V(*r*).			V(*r*).			V(*r*).	
r.	Ga.	Sb.	*r*.	Ga.	Sb.	*r*.	Ga.	Sb.
0,008...	–	12301	0,16....	219,5	335,6	0,65...	–	25,34
0,010...	5789	9676	0,18....	184,2	280,0	0,70...	12,74	22,20
0,015...	3848	6224	0,20....	157,2	237,0	0,80...	8,854	15,62
0,020...	2836	4558	0,22....	135,6	–	0,9....	6,338	11,42
0,025...	2211	3545	0,225...	–	195,3	1,0....	4,647	8,492
0,030...	1806	2883	0,24....	118,2	–	1,1....	3,469	6,370
0,035...	1517	2410	0,25....	–	163,4	1,2....	2,615	4,854
0,040...	1300	2058	0,26....	103,9	–	1,3....	1,960	3,666
			0,275...	–	136,6	1,4....	1,539	2,862
0,05....	1003	1598	0,28....	92,31	–			
0,06....	806,8	1278	0,30....	81,75	118,8	1,6....	0,8482	1,680
0,07....	668,1	1060				1,8....	0,4153	0,826
0,08....	365,1	885,1	0,35....	62,10	90,18	2,0....	0,1647	0,460
0,09....	485,6	757,2	0,40....	47,31	69,02	2,2....	0,0372	0,184
0,10....	422,8	656,8	0,45....	37,17	56,34	2,4....	0	0,042
			0,50....	29,44	45,66	2,6....	–	0
0,12....	330,4	510,2	0,55....	23,53	37,32			
0,14....	266,0	409,0	0,60....	19,00	30,70			

La répartition des charges sera la suivante : à l'intérieur des sphères de rayons R_1 et R_2 on prend la distribution de charges des ions Ga^+ et Sb^{+++}; dans les couronnes sphériques (R_1, R'_1) et (R_2, R'_2), à la distribution ionique on ajoute uniformément le reste de la charge-Ie du cortège électronique de l'atome neutre (e, module de la charge de l'électron). Soient $Z_l(r) = \sum_n Z_{nl}(r)$ et i un paramètre égal à 1 pour le gallium et à 3 pour l'antimoine. On a donc : $I = i + Z_l(R')$. On prend pour zéro des potentiels le potentiel au point de tangence des deux sphères de rayons R'. Le calcul de l'énergie potentielle électronique est alors immédiat, on trouve :

— pour $R < r < R'$:

$$(2) \qquad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R'}\right)\left(i + \frac{IR^3}{R'^3 - R^3}\right) + \int_r^{R'} \frac{Z_l(r)\,dr}{r^2} - I\,\frac{R'^2 - r^2}{2(R'^3 - R^3)}\right\}$$

et pour $r < R$:

$$(3) \qquad V(r) = V(R) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R'}\right) i + \int_r^{R} \frac{Z_l(r)\,dr}{r^2}\right\}.$$

3. *Résultats.* — Je donne dans le tableau ci-dessus les résultats du calcul en utilisant comme unité de longueur l'unité atomique (0,529 Å) et comme unité d'énergie le rydberg.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) W. Kohn et N. Rostoker, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1111.
(2) J. Callaway, *J. Electronics*, 2, 1957, p. 330.
(3) W. Hartree, D. R. Hartree et Millard F. Manning, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 299.
(4) E. Cicely Ridlex, *Camb. Phil. J.*, 52, n° 4, 1956, p. 698.

(Centre d'Études d'Électronique des Solides, Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences de Montpellier.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de l'état excité des centres* F *dans* KI, Rb Br *et* Rb Cl. Note (*) de MM. **Jacques Gareyte** et **Yves Merle d'Aubigné**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du dichroïsme circulaire des centres F dans les halogénures alcalins révèle une structure de l'état excité. On a déterminé les structures fines suivantes : $\Delta = -460\ \text{cm}^{-1}$ dans KI, $-190\ \text{cm}^{-1}$ dans Rb Cl, $-220\ \text{cm}^{-1}$ dans Rb Br. Cette étude complète celles publiées récemment par différents auteurs et montre que, si dans les sels de potassium et de sodium la structure est sensiblement proportionnelle à la structure fine de l'atome d'halogène, il n'en est plus de même pour les sels de rubidium.

Introduction. — L'étude du dichroïsme circulaire [(1), (2)] ou de l'effet Faraday paramagnétique [(1), (3)] associés à la bande F des halogénures alcalins a révélé l'existence d'une structure fine de l'état excité. Cette structure a été attribuée à l'interaction spin-orbite qui décompose le niveau orbital Γ_{4u} en deux niveaux Γ_{6u} et Γ_{8u}. On trouve expérimentalement que l'énergie du niveau Γ_6 est supérieure à celle du niveau Γ_8, ce qui correspond à une constante de couplage spin-orbite λ négative. La structure, résolue par absorption optique ordinaire, des sels de césium a été interprétée sur le même modèle (4). Pour Na Cl, Na Br, KCl et KBr, R. Romestain et J. Margerie (2) ont montré que cette structure dépend peu de l'alcalin et est sensiblement proportionnelle à la structure fine de l'halogène; pour les sels de césium, il n'en est plus de même. Il était intéressant d'étudier KI, Rb Cl et Rb Br afin de voir si cette loi est valable pour tous les sels possédant la structure de Cl Na.

Caractéristiques des échantillons. — Les cristaux ont été colorés additivement en présence de vapeur de potassium à 560°C. Les caractéristiques des échantillons utilisés sont indiquées dans le tableau I. Les spectres d'absorption en lumière σ_+ ont été mesurés dans des champs de 0 et $\pm 10\,200$ Oe à des températures variant entre 1,60 et 2,08°K. On en a déduit (1) les coefficients d'absorption individuels $k_{\frac{1}{2}}^{\sigma_+}$ et $k_{-\frac{1}{2}}^{\sigma_+}$ des deux sous-niveaux Zeeman $|1/2>$ et $|-1/2>$ du fondamental en lumière σ_+. Le coefficient d'absorption en champ nul est

$$k^{\sigma_+} = \frac{1}{2}\left(k_{\frac{1}{2}}^{\sigma_+} + k_{-\frac{1}{2}}^{\sigma_+}\right).$$

Tableau I.

Échantillon	KI.	Rb Cl I.	Rb Cl II.	Rb Br I.	Rb Br II.
Épaisseur (cm)	0,143	0,2	0,345	0,2	0,106
Concentration (*) (cm^{-3})	$5,5.10^{16}$	2.10^{16}	$2,6.10^{16}$	$1,2.10^{16}$	4.10^{16}
k max (cm^{-1})	32	10,5	14,1	5,6	19,6
W (**) (cm^{-1})	1 220	1 215	1 200	1 140	1 140
Δ (cm^{-1})	460 ± 70	190 ± 30	200 ± 30	220 ± 30	210 ± 3

(*) Concentration évaluée par la formule de Smakula.

(**) W est la largeur de raie à mi-hauteur.

Méthode de détermination de la structure fine. — Pour déterminer la structure fine à partir des résultats expérimentaux, il faut faire certaines hypothèses concernant les probabilités de transitions. Suivant les hypothèses faites, la valeur obtenue peut varier dans des limites importantes. Nous définirons la méthode utilisée en prenant l'exemple de KI. Si l'on suppose les probabilités de transitions entre le niveau fondamental Γ_{6g} et les niveaux Γ_{6u} et Γ_{8u} identiques à celles des transitions ${}^2S_{1/2} \to {}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ d'un atome alcalin libre, la séparation Δ des niveaux Γ_{6u} et Γ_{8u} est égale [1] à $3/2\lambda$ (λ constante de couplage spin-orbite) et les bandes d'absorption $k^{\sigma+}_{\frac{1}{2}}$, $k^{\sigma+}_{-\frac{1}{2}}$ ont des intensités intégrées égales et sont décalées en énergie de $2/3\,\Delta$. Δ restant petit devant la largeur de raie, on a sensiblement

$$k^{\sigma+}_{\frac{1}{2}} - k^{\sigma+}_{-\frac{1}{2}} = -\frac{2}{3}\Delta\frac{dk^{\sigma+}}{dE}.$$

En fait, la différence $k^{\sigma+}_{\frac{1}{2}} - k^{\sigma+}_{-\frac{1}{2}}$ n'est pas exactement proportionnelle à $dk^{\sigma+}/dE$. Dans les références [1] et [2], on calcule Δ par la formule :

$$\Delta = \frac{-\frac{3}{2}\left[\left(k^{\sigma+}_{\frac{1}{2}} - k^{\sigma+}_{-\frac{1}{2}}\right)_{\max} - \left(k^{\sigma+}_{\frac{1}{2}} - k^{\sigma+}_{-\frac{1}{2}}\right)_{\min}\right]}{\left[\left(\frac{dk^{\sigma+}}{dE}\right)_{\max} - \left(\frac{dk^{\sigma+}}{dE}\right)_{\min}\right]}, \qquad (1)$$

ce qui revient à moyenner les valeurs de Δ sur chacun des flancs de la courbe d'absorption.

Sur la figure 1, on a décomposé les bandes d'absorption des niveaux $|1/2>$ et $|-1/2>$ en leurs composantes $\Gamma_{6g} \to \Gamma_{6u}$, Γ_{8u} en supposant les probabilités de transitions égales à celles de l'atome alcalin. On peut, comme dans le cas des halogénures de césium [4], déterminer empiriquement des valeurs des probabilités de transitions de sorte que ces courbes soient symétriques (*voir* sur la figure 2 les courbes obtenues et les probabilités de transitions choisies). L'écart entre les niveaux Γ_{6u} et Γ_{8u} mesuré sur la figure 2 est de 540 cm^{-1}, notablement supérieur à la valeur de Δ calculée par la méthode exposée ci-dessus (460 cm^{-1}). Ces modifications dans les probabilités de transitions peuvent être attribuées à l'interaction avec les vibrations du réseau qui mélange les niveaux Γ_{8u} et Γ_{6u}. Celle-ci a aussi pour effet de repousser ces niveaux [5]. Leur écart est donc supérieur à la structure spin-orbite $(3/2)\lambda$. En l'absence de données plus précises sur ces probabilités de transitions et dans le but de comparer l'interaction spin-orbite dans les différents halogénures alcalins, il semble donc préférable d'adopter les valeurs Δ calculées d'après la formule (1). Ces valeurs sont portées dans le tableau I.

Comparaison des différents halogénures alcalins. — Sur la figure 3, on a porté en abscisse la structure fine de l'halogène, en ordonnée les valeurs de Δ des différents halogénures alcalins mesurées par la même méthode.

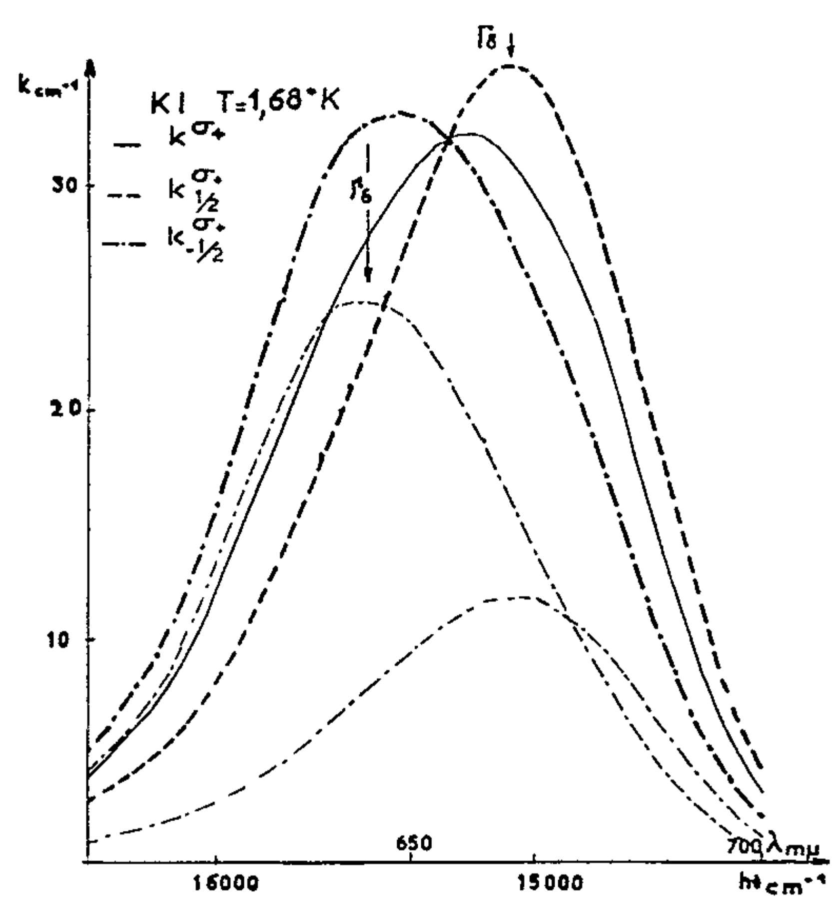


Fig. 1. Probabilités de transitions de l'atome alcalin (lumière σ+)

	$\Gamma_{6g} \to \Gamma_{6u}$	$\Gamma_{6g} \to \Gamma_{8u}$
$\|\frac{1}{2}\rangle$	0	3
$\|\frac{-1}{2}\rangle$	2	1

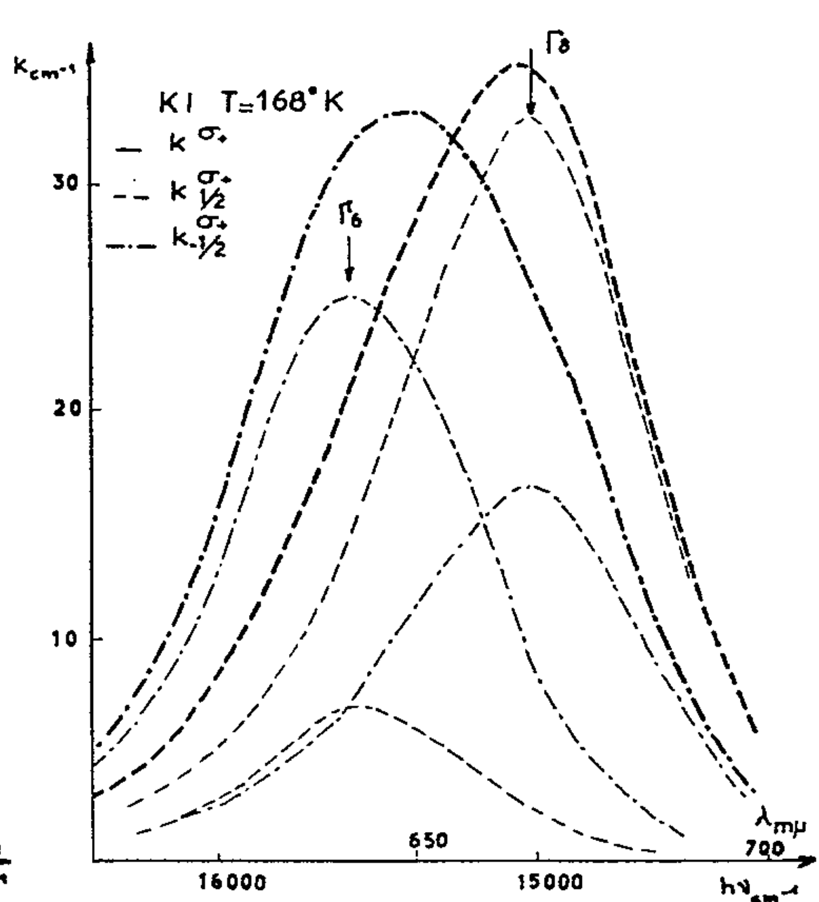


Fig. 2. Probabilités de transitions estimées (lumière σ+)

	$\Gamma_{6g} \to \Gamma_{6u}$	$\Gamma_{6g} \to \Gamma_{8u}$
$\|\frac{1}{2}\rangle$	0,5	2,5
$\|\frac{-1}{2}\rangle$	1,8	1,2

On voit que pour les sels de sodium et de potassium, Δ est sensiblement proportionnel à la structure fine de l'halogène. Il n'en est plus de même pour les sels de rubidium. Pour expliquer le signe et les valeurs importantes trouvées pour Δ, il faut tenir compte de l'interaction de l'électron du centre F avec les ions voisins. D. Smith et W. Fowler (6) ont calculé

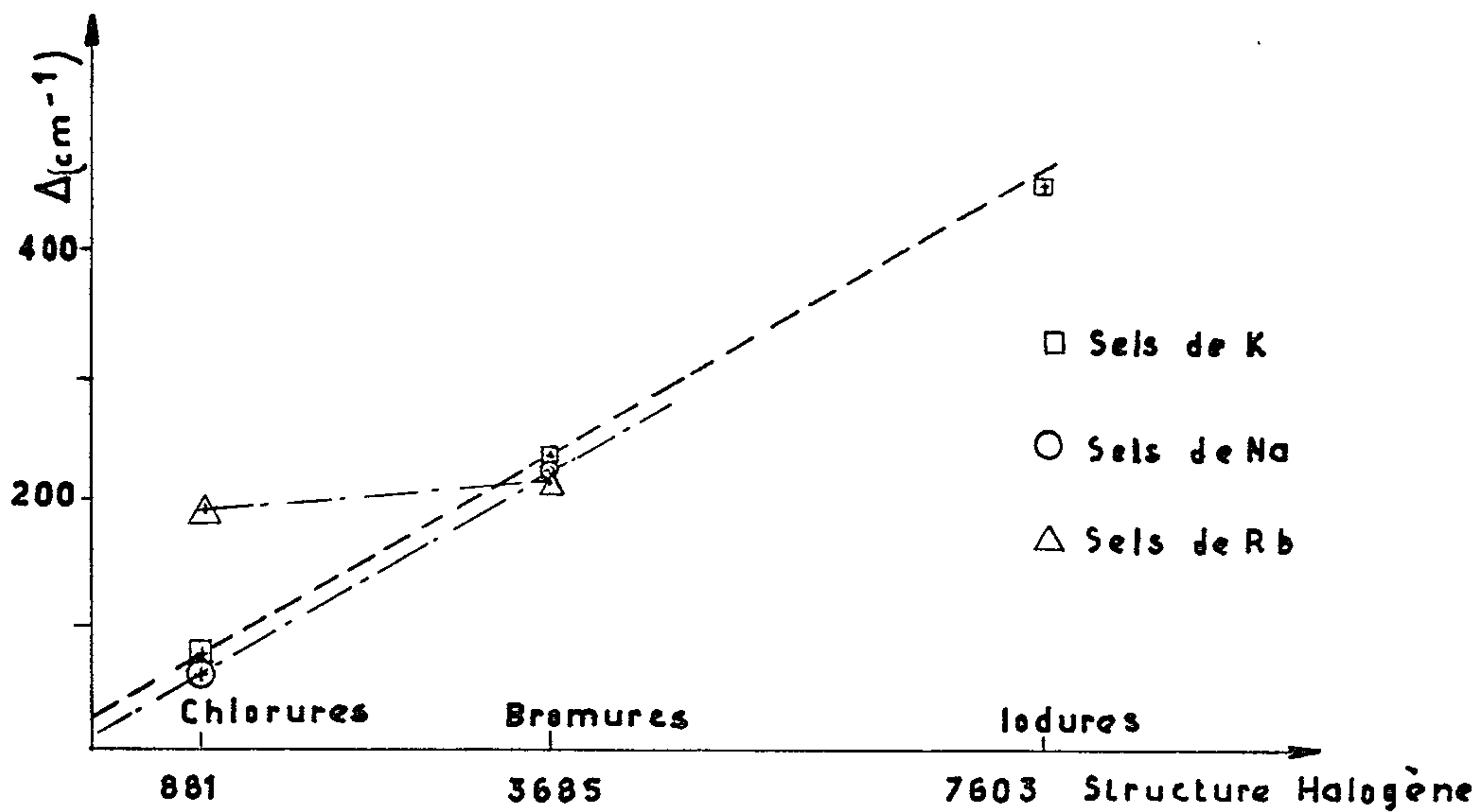


Fig. 3.

l'interaction spin-orbite dans le cas de Cl Na. Ils utilisent une fonction d'onde centrée sur la lacune mais orthogonalisée avec les orbitales pleines des ions voisins. La valeur de Δ dépend donc d'une part, des intégrales de recouvrement avec les ions voisins, d'autre part, du couplage spin-orbite de ceux-ci. Pour le rubidium, les fonctions d'onde sont plus étalées, l'interaction spin-orbite est plus importante, il n'est donc pas étonnant que la structure de l'état excité dépende peu de l'halogène.

Conclusion. — Les mesures effectuées ont permis de calculer pour KI, Rb Cl, Rb Br, le paramètre Δ [défini par l'équation (1)] qui, en raison de l'interaction avec les vibrations du réseau, ne peut être identifié avec la structure spin-orbite $(3/2)\lambda$ de l'état excité. Il en donne cependant une image suffisamment exacte pour permettre la comparaison des différents halogénures alcalins.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) N. V. KARLOV, J. MARGERIE et Y. MERLE D'AUBIGNÉ, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 717.
(2) R. ROMESTAIN et J. MARGERIE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2525.
(3) F. LÜTY et J. MORT, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 45.
(4) J. MARGERIE et R. ROMESTAIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4490.
(5) P. R. MORAN, Communication personnelle.
(6) D. Y. SMITH et W. B. FOWLER, *B. A. P. S. II*, 9, 1964, p. 240 et Communication personnelle.

(*Laboratoire de Physique générale de Grenoble* et *A.L.C.A.T.E.L.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Niveaux nucléaires du radium* 223 (*actinium X*) *observés à partir du thorium* 227 (*radioactinium*).

Note de Mme **Geneviève Bastin-Scoffier**, MM. **Chin Fan Leang** et **Robert J. Walen**, transmise par M. Francis Perrin.

Le spectre magnétique α de Rd Ac, réexaminé, montre une grande complexité avec 30 raies nouvelles en plus des 15 raies déjà connues.

La structure fine α de Rd Ac a été mise en évidence par Mme Curie et S. Rosenblum [1] dès 1932. Repris ultérieurement par Rosenblum, Guillot et Perey [2] puis Frilley, Rosenblum, Valadares et Bouissières [3] enfin par Pilger [4], le spectre contenait à ce jour 15 raies certaines.

L'intérêt croissant de la théorie pour les noyaux impairs nous a fait reprendre ces recherches de spectrographie magnétique en améliorant les conditions d'observation de raies α faibles ou rapprochées.

Les sources utilisées étaient de deux types : soit un dépôt de Rd Ac pur volatilisé sur une tranche fine, ce qui procure une bonne résolution au prix d'un certain fond (pénétration et contamination), soit le même type de dépôt sur un support mince et recouvert d'aluminium volatilisé afin de limiter la contamination par les noyaux de recul, ceci donnant un fond plus faible, mais des raies élargies. Les spectres étaient enregistrés rapidement pour éviter que l'Ac X ne s'accumule en quantité trop grande et ne vienne superposer son spectre à celui de Rd Ac. Certaines régions du spectre ont toutefois été obtenues par soustraction de deux poses, l'une où la source fraîche contient essentiellement Rd Ac, la suivante dans laquelle on a laissé Ac X s'accumuler partiellement.

Le tableau I résume les résultats qui conduisent au schéma partiel des niveaux d'Ac X. Le facteur F (dernière colonne du tableau) désigne le facteur d'empêchement de l'émission α par rapport à une émission permise.

TABLEAU I.

Raie.	E_α (keV).	$h\nu$ (keV).	Intensité.	Log F.
0*..........	6 036,6 ± 1,5	0	0,245 ± 0,01	2,07
1*..........	6 007,1 ± 1,5	30,0 ± 0,3	(2,9 ± 0,15).10⁻²	2,85
2..........	5 987,7 ± 2	49,8 ± 0,5	(2,0 ± 0,3).10⁻⁵	5,92
3*..........	5 976,3 ± 1,5	61,4 ± 0,3	0,234 ± 0,01	1,81
4*..........	5 958,0 ± 1,5	80,0 ± 0,3	(3,0 ± 0,15).10⁻²	2,60
5*..........	5 914,3 ± 1,5	124,5 ± 0,4	(7,75 ± 0,3).10⁻³	2,97
6..........	5 908,2 ± 1,5	130,7 ± 0,4	(1,74 ± 0,08).10⁻³	3,59
7*..........	5 684,9 ± 1,5	174,8 ± 0,4	(2,42 ± 0,1).10⁻²	2,23
8*..........	5 805,8 ± 1,5	234,9 ± 0,5	(1,27 ± 0,02).10⁻²	2,25
9*..........	5 793,8 ± 1,5	247,1 ± 0,5	(3,11 ± 0,05).10⁻³	2,76
10*..........	5 760,6 ± 1,5	280,9 ± 0,6	(2,28 ± 0,1).10⁻³	2,72
11*..........	5 755,2 ± 1,5	286,4 ± 0,6	0,203 ± 0,01	0,75

Raie.	E_α (keV).	$h\nu$ (keV).	Intensité.	Log F.
12	5 726,4 ± 1,6	315,8 ± 0,7	(3,42 ± 0,25).10^{-4}	3,37
13*	5 711,5 ± 1,6	330,9 ± 0,7	(4,89 ± 0,2).10^{-2}	1,13
14*	5 707,3 ± 1,6	335,2 ± 0,7	(8,20 ± 0,3).10^{-2}	0,88
15*	5 699,1 ± 1,6	343,5 ± 0,7	(3,63 ± 0,2).10^{-2}	1,22
16*	5 691,3 ± 1,6	351,5 ± 0,7	(1,50 ± 0,1).10^{-2}	1,54
17	5 672,6 ± 1,6	370,5 ± 0,7	(5,72 ± 0,35).10^{-4}	2,88
18*	5 666,3 ± 1,5	376,9 ± 0,7	(2,06 ± 0,12).10^{-2}	1,28
19	5 638,5 ± 1,5	405,2 ± 0,6	(1,79 ± 0,15).10^{-4}	3,19
20	5 620,3 ± 1,7	423,8 ± 0,8	(7,0 ± 0,4).10^{-5}	3,50
21	5 611,6 ± 1,6	432,6 ± 0,7	(2,16 ± 0,08).10^{-3}	1,96
22	5 598,9 ± 1,8	445,5 ± 0,9	(1,70 ± 0,17).10^{-3}	1,99
23	5 584,2 ± 1,6	460,5 ± 0,7	(1,76 ± 0,06).10^{-3}	1,92
24	5 531 ± 1,8	514,3 ± 0,9	(2,10 ± 0,2).10^{-4}	2,57
25	5 508,2 ± 2	537,9 ± 1	(1,66 ± 0,03).10^{-4}	2,52
26	5 478,7 ± 2,2	567,9 ± 1,2	(1,2 ± 0,1).10^{-5}	3,52
27	5 456,9 ± 2	590,1 ± 1	(2,7 ± 0,05).10^{-5}	3,02
28	5 407,0 ± 3	640,9 ± 2	(4,4 ± 0,7).10^{-6}	3,53
29	5 363,3 ± 2,5	685,4 ± 1,5	(6,6 ± 0,33).10^{-6}	3,11
30	5 334,2 ± 5	715,0 ± 4	(2,0 ± 1,0).10^{-6}	3,45
31	5 320,1 ± 4	729,3 ± 3	(2,4 ± 1,0).10^{-6}	3,29
32	5 262,6 ± 2	787,8 ± 1	(2,6 ± 0,2).10^{-5}	1,93
33	5 246,6 ± 2	804,1 ± 1	(3,2 ± 0,16).10^{-5}	1,72
34	5 227,5 ± 2	823,6 ± 1	(9,8 ± 0,3).10^{-5}	1,16
35	5 208,5 ± 2	842,9 ± 1	(7,0 ± 0,3).10^{-5}	1,17
36	5 192,0 ± 2,5	859,7 ± 1,5	(3,8 ± 0,27).10^{-5}	1,33
37	5 178,9 ± 4	873,1 ± 3	(1,2 ± 0,24).10^{-5}	1,73
38	5 169,3 ± 3	882,8 ± 2	(1,7 ± 0,17).10^{-5}	1,55
39	5 144,8 ± 2	907,8 ± 1	(4,1 ± 0,08).10^{-5}	1,03
40	5 127,0 ± 3	925,9 ± 2	(6,2 ± 0,5).10^{-6}	1,73
41	4 108,8 ± 4	944,4 ± 3	(2,8 ± 0,22).10^{-6}	1,95
42	5 081,8 ± 4	971,9 ± 3	(1,5 ± 0,15).10^{-6}	2,04
43	5 054,4 ± 4	999,8 ± 3	(2,3 ± 0,2).10^{-6}	1,72
44	5 031,8 ± 4	1 022,8 ± 3	(3,1 ± 0,2).10^{-6}	1,44

N. B. — Les raies suivies d'un astérisque sont celles connues auparavant.

L'extrême complexité du spectre ne permet pas, dès à présent, de formuler des hypothèses qui permettraient de caractériser quantiquement les nouveaux états excités trouvés ici, sauf celui de 50 keV, extraordinairement empêché, mais pressenti sur la base du spectre γ.

(1) Mme Curie et S. Rosenblum, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1232 et 196, 1933, p. 1598.

(2) S. Rosenblum, M. Guillot et Mlle Perey, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 175.

(3) M. Frilley, S. Rosenblum, M. Valadares et G. Bouissières, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 378 et 15, 1954, p. 45.

(4) C. Pilger Jr, *Thèse*, 1957, Univ. Calif., U. C. R. L. 3877.

(Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Orsay, S.-et-O.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électrophorèse de zone sur gel à base de Séphadex.* Note (*) de M. **Roger Vendrely**, Mme **Yvette Coirault** et Mlle **Arlette Vanderplancke**, présentée par M. Robert Courrier.

Une méthode permettant l'emploi du Séphadex pour l'électrophorèse de zone en plaque est décrite; elle permet d'envisager une appréciation des masses moléculaires des diverses fractions séparées.

Les divers Séphadex commerciaux sont couramment utilisés pour la chromatographie sur colonne, car ils permettent d'obtenir une séparation en rapport avec la taille moléculaire. D'autre part, les méthodes d'électrophorèse de zone rendent de très grands services dans le fractionnement des différentes protéines. C'est ainsi que l'électrophorèse sur gel d'amidon [(1), (2)] permet d'individualiser jusqu'à 20 composants dans un sérum.

Nous avons songé à combiner les avantages des deux procédés en utilisant comme support d'électrophorèse les différents Séphadex commerciaux afin de pouvoir évaluer la taille moléculaire approximative des fractions obtenues par électrophorèse. Jusqu'à présent un seul essai d'emploi du Séphadex en plaques horizontales pour électrophorèse a été tenté en Allemagne (3), mais la méthode proposée s'avérait délicate et peu pratique, car les auteurs n'obtenaient pas un gel solide mais se contentaient d'étaler à la règle, sur un support en verre, la gelée fragile de Séphadex équilibrée dans le tampon. Du fait des manipulations délicates l'emploi de ce procédé ne s'est pas généralisé.

Nous avons donc cherché à donner à notre gel de Séphadex une plus grande rigidité, en utilisant l'ensemble agarose + Séphadex, l'agarose formant un feutrage suffisamment lâche, croyons-nous, pour laisser au Séphadex son rôle de filtre moléculaire.

Technique. — *a. Préparation du gel.* — Le gel pour électrophorèse doit être parfaitement homogène. Pour obtenir ce résultat, nous opérons en trois temps :

1° *Préparation du mélange Séphadex-solution tamponnée.* — Dans un mortier nous mettons 60 ml de tampon et 4 g de Séphadex G 200 ou 5 g de G 100 ou 6,5 g de G 75. Le Séphadex ayant subi de préférence un traitement préalable pour le débarrasser des fines particules. La poudre est versée dans le tampon tandis qu'on bat soigneusement le mélange à l'aide du pilon. On laisse reposer la préparation dans son mortier couvert en chambre froide 3 jours lorsqu'il s'agit du Séphadex G 200, 2 jours pour le Séphadex G 100, 1 jour pour le G 75. On prépare alors la solution d'agarose :

2° *Préparation d'une solution d'agarose en milieu tamponné.* — 1,25 g d'agarose est dissout par chauffage ménagé (moins de 80°C) dans 65 ml du tampon choisi.

3° *Obtention du gel.* — Les ponts en papier filtre C 3 de Cofram imbibés de tampon sont placés aux deux extrémités du plateau qui sert de support au gel pendant l'électrophorèse.

La préparation d'agarose chaude est versée dans le mortier (renfermant la préparation de Séphadex) préalablement réchauffé (environ 50°C) par passage un court instant dans une étuve à 100°, ceci afin d'éviter au moment du mélange des préparations une gélification trop rapide. L'ensemble est rapidement homogénéisé au mortier, puis coulé dans le plateau comme on le fait pour le gel d'amidon. Le gel durcit rapidement et les quelques bulles d'air apparues en cours de préparation montent à la surface et disparaissent. Le gel, recouvert d'un papier filtre humecté de tampon peut être conservé au moins 24 h en chambre humide.

b. Inclusions, électrophorèse. — Les inclusions sont effectuées de la même manière que pour les autres gels à base de gélose, agarose ou amidon.

Le dépôt mis dans le réservoir, celui-ci est recouvert d'une lamelle de microscope, puis l'ensemble est recouvert d'une feuille de plastique souple.

Les électrophorèses sont alors conduites normalement.

c. Fixation, coloration. — Le gel une fois retiré de son plateau, nous effectuons une fixation des protéines dans l'eau acétique à 20 % (contact : 12 h). Le gel est ensuite coupé, un mince feuillet supérieur et un mince feuillet inférieur sont éliminés. Le colorant utilisé est l'amido-Schwartz 10 B (noir amide 12 BU).

Pour colorer on immerge les plaques de gel, pendant une durée de 1 h, dans la solution colorante suivante : amido-Schwartz 10 B, 1 g; acide acétique 1 M, 450 ml; acétate de sodium 0,1 M, 450 ml; glycérol, 100 ml. On lave ensuite les gels par bains successifs dans une solution d'acide acétique à 2 % contenant 10 % de glycérol.

Application. — Le gel de Séphadex G 200 a été appliqué à l'étude du sérum humain notamment (*fig.* 1). Nous avons opéré en tampon mixte constitué par un mélange à parties égales de tampons borate-chlorure de potassium et tris-acide chlorhydrique (pH 8,35).

Le tampon tris-acide chlorhydrique comprenait :

ClH N/5		150 ml
Tris 0,4 M		250 ml
Eau distillée	q. s. p.	1000 ml

Le tampon borate-chlorure de potassium :

Solution acide borique		12,368 g	500 ml
KCl		14,310 g	
eau distillée	q. s. p.	1000 ml	
NaOH 0,1 M			240 ml
Eau distillée		q. s. p.	1000 ml

On applique une différence de potentiel de 4 V/cm pendant 9 h.

Les résultats les plus intéressants que nous ayons obtenus concernent l'étude de fractions nucléoprotéiques préparées par dégradation autolytique de chromatine brute de thymus de veau ([4]).

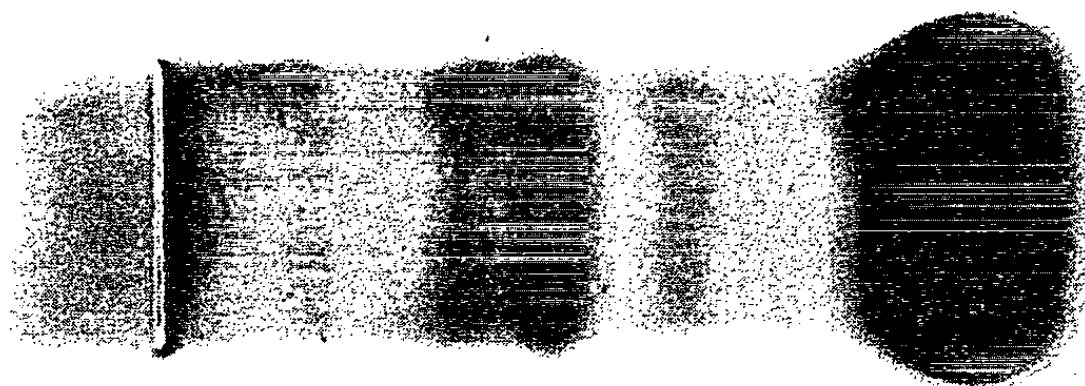


Fig. 1. — Sérum humain normal.
Électrophorèse en gel d'agarose — Séphadex G 200.

Nous avons utilisé, dans cette étude, un tampon phosphate à pH 6,86 de force ionique 0,1 ; on appliquait une différence de potentiel de 5,6 V/cm. L'électrophorèse durait 4 h 30 mn et était effectuée dans une enceinte refroidie à + 4°C. Alors que le gel d'agarose seul, les gels d'agarose-

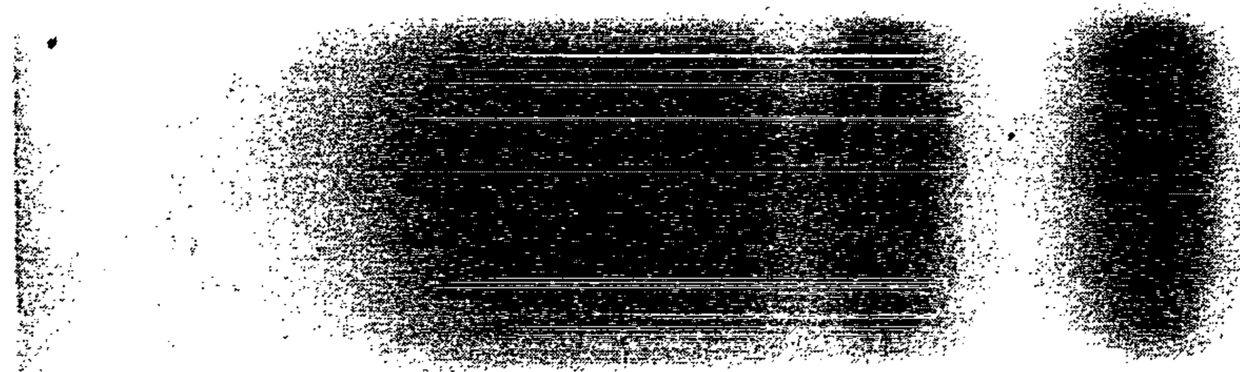


Fig. 2. — Fraction nucléoprotéique
obtenue à partir d'un autolysat de chromatine brute de thymus de veau.
Électrophorèse en gel d'agarose — Séphadex G 200.

Séphadex G 25 à G 100 ne nous donnaient qu'une seule bande plus ou moins étalée, le Séphadex G 200 nous a permis d'obtenir, à partir de la désoxyribonucléoprotéine dégradée, trois fractions, dont deux semblent particulièrement homogènes (*fig.* 2). Les masses moléculaires de ces fractions estimées de l'ordre de 100 000 se trouvent confirmées par les mesures d'ultracentrifugation.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. D. POULIK et O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 636.

(2) J. M. FINE, *Encyclopédie médico-chirurgicale, Sang*, 4, 1962, 13000 R10.

(3) K. DOSE et G. KRAUSE, *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 349.

(4) R. VENDRELY, dans *The Nucleohistones*, J. Bonner et P. Ts'o, éditeurs, Holden-Day Inc., San Francisco, London, Amsterdam, 1964, p. 307.

(*C. N. R. S. Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volume spécifique du sélénium liquide en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Louis-Didier Lucas** et **Georges Urbain**, présentée par M. Paul Pascal.

Étude de la variation du volume spécifique en fonction de la température à l'état liquide à partir d'une température voisine de 175°C (surfusion) jusque vers 400°C.

Le réseau du sélénium gris ou métallique, de structure hexagonale, serait constitué de longues chaînes d'atomes de sélénium enroulées en hélice, formant par liaisons covalentes des macromolécules unidimensionnelles. Selon divers auteurs, ces chaînes persisteraient dans le sélénium liquide.

Une étude vient d'être entreprise par E. Bonnier, P. Hicter, Mme S. Aléonard et J. Laugier (1) sur la variation des paramètres du réseau hexagonal du sélénium solide à différentes températures par diffractométrie aux rayons X. Il était donc intéressant de compléter ces résultats en déterminant la variation du volume spécifique en fonction de la température à l'état liquide.

La densité du sélénium fondu serait, d'après S. Dobinsky et J. Weselowsky (2), $\rho = 3{,}987 - 16.10^{-4}(T_K - 493)$. A. N. Campbell et S. Epstein (3) ont obtenu, par méthode pycnométrique, des valeurs très voisines; $\rho = 3{,}985 - 15{,}5.10^{-4}(T_K - 490)$. En 1946, K. Astakhov, N. Penin et E. Dobkina (4) ont proposé des valeurs de densité nettement plus élevées : $\rho \sim 4{,}06 - 5.10^{-4}(T_K - 491)$. Récemment, Kh. M. Khalilov (5), pour une étude de viscosité à l'état liquide par la méthode du capillaire, obtint des valeurs de densité très semblables à celles trouvées par Dobinsky et Weselowsky. Cette divergence, aussi bien sur les valeurs absolues de densité que sur le coefficient de dilatation volumétrique nous montre l'intérêt de reprendre cette étude à l'état liquide.

Notre choix se porte sur la méthode bien connue utilisant la poussée exercée par un fluide (sélénium) sur un corps immergé. Le plongeur en tungstène, de volume voisin de 2,6 cm³, représente le matériau solide de référence et il est suspendu par un fil de tungstène, de diamètre 3/10 mm, au bras d'une balance Mettler, sensible au milligramme. La densité ρ_{Se} est donnée par

$$\rho_{Se} = \frac{P + \gamma}{V + v}.$$

La poussée P, de l'ordre de 10 g, est la différence de poids du plongeur lorsqu'il est immergé dans le fluide; V est le volume du plongeur. Dans un travail précis, l'effet de la tension superficielle $\gamma (\sim 7 \text{ mg})$ et le volume v

de la suspension immergée ($\sim 2\ \text{mm}^3$) ne doivent pas être négligés. Le volume du plongeur est déterminé à la température ambiante par pesée dans de l'eau distillée et l'on tient compte de la correction du vide

$$V = \frac{A_2 - A_1}{\rho_{H_2O}} \left[\frac{1 - \dfrac{\rho_{air}}{\rho_{laiton}}}{1 - \dfrac{\rho_{air}}{\rho_{H_2O}}} \right].$$

La variation de volume du plongeur en fonction de la température est déduite du coefficient de dilatation linéaire moyen proposé par J. O'M. Bockris, J. L. White et J. D. Mackenzie [6]

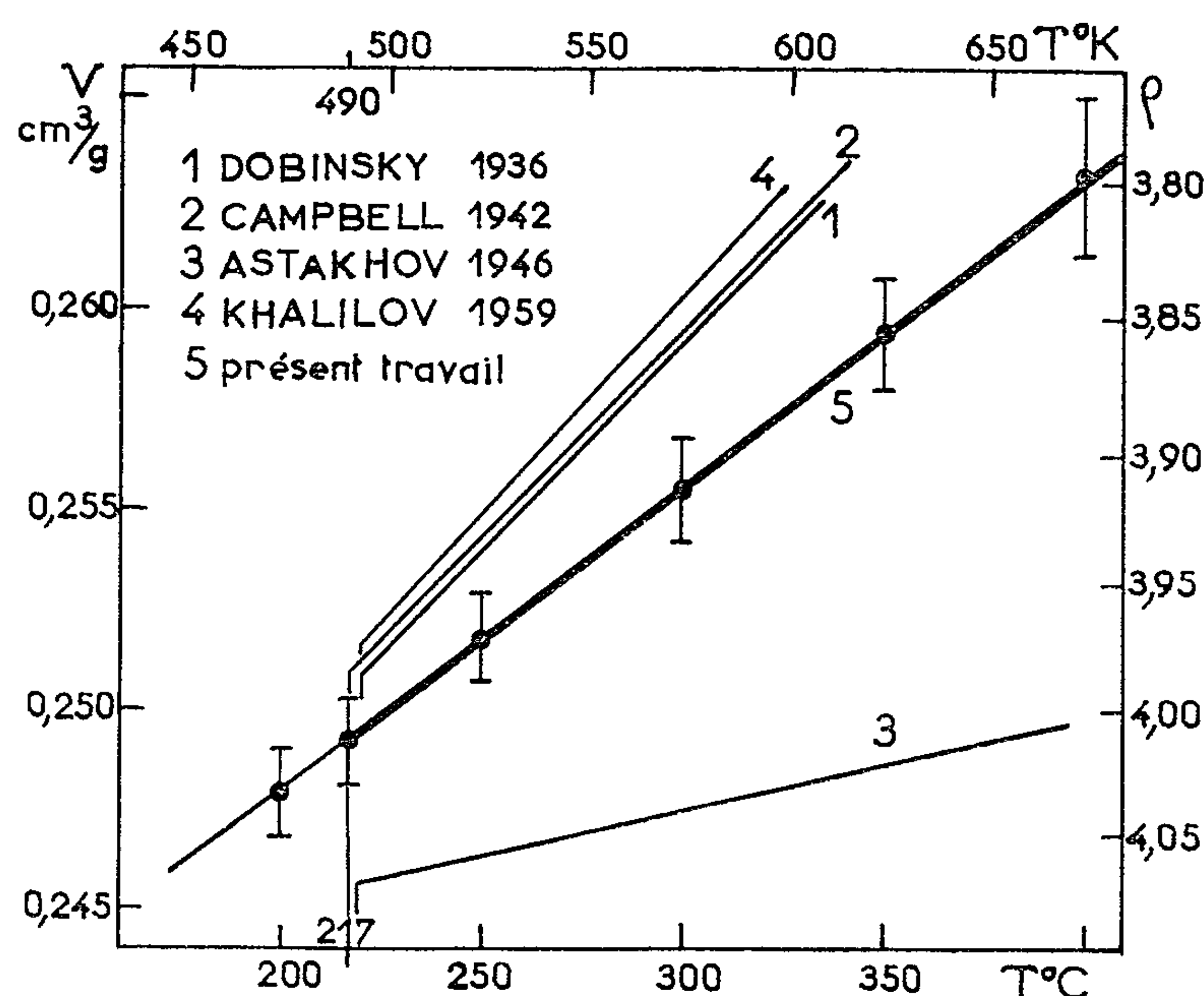
$$a_m . 10^6 = 4,35 + 0,15 . 10^{-3} t + 0,17 . 10^{-6} t^2.$$

Un travail récent de V. T. Desphande et Ramrao Pawar [7] sur la variation du paramètre de la maille du tungstène par rayons X jusqu'à 500°C amène aux mêmes résultats. La température est mesurée par un couple thermoélectrique Pt-Pt Rh 10 % plongé dans le sélénium liquide tout près du plongeur. Nous n'avons pu déterminer la température de solidification, à cause de la surfusion : nous la prenons comme égale à 217°C, d'après T. Satô et H. Kaneko [8]. Par pesée du plongeur avant et après manipulation, nous nous assurons que le sélénium, qui mouille le tungstène, ne l'attaque pas.

TABLEAU I.

Température (°C)	200.	$t_f = 217.$	250.	300.	350.	400.
Volume spécifique v (cm³/g) :						
($t = 194°$) 0,24704	0,24749	0,24881	0,25116	0,25465	0,25786	–
($t = 178°$) 0,24641	0,24826	0,24946	0,25216	0,25569	0,25959	–
($t = 178°$) 0,24502	0,24672	0,24811	–	–	–	–
	0,24709	0,24848	0,25110	0,25513	0,25895	0,26281
	0,24834	0,24963	0,25212	0,25598	0,25959	0,26349
	0,24709	0,24827	0,25059	0,25437	–	–
	–	–	–	0,25484	0,25823	–
	0,24830	0,24966	0,25219	0,25636	–	–
	0,24897	0,25032	0,25279	0,25690	0,26074	0,26527
	–	–	–	0,25471	0,25798	0,26134
	–	–	–	–	0,26009	0,26413
($t = 172°$) 0,24596	0,24798	0,24921	0,25160	0,25547	0,25952	–
($t = 178°$) 0,24720	0,24888	0,25018	0,25267	5,25638	0,26007	–
($t = 176°$) 0,24610	0,24785	0,24910	0,25166	0,25578	0,26023	–
Moyenne :						
Volume spécifique v (cm³/g)	0,2479	0,2492	0,2518	0,2555	0,2594	0,2634
	$\pm 11.10^{-4}$	$\pm 11.10^{-4}$	$\pm 11.10^{-4}$	$\pm 13.10^{-4}$	$\pm 14.10^{-4}$	$\pm 20.10^{-4}$
Densité ρ (g/cm³)	$4,03_4$	$4,01_3$	$3,97_1$	$3,91_4$	$3,85_7$	$3,79_6$
Volume atomique (cm³/at-g)	19,57	19,68	19,88	20,17	20,48	20,80
$\frac{dv}{dt} . 10^6$ (par degré)			78	74	77	81

Nous avons fait 14 manipulations différentes sur du sélénium extra pur (qualité redresseur) dans un intervalle de température compris entre 172°C (surfusion) et 400°C. Nous n'avons pas pu manipuler avec précision à des températures plus élevées, car une certaine attaque se faisait sur le fil de suspension et de plus celui-ci se chargeait de fines gouttelettes de sélénium dans la zone froide du four, ce qui faussait les résultats. La viscosité du sélénium étant de l'ordre de 2,2 poiseuilles près de la température de fusion, on s'assure que la balance est bien en équilibre stable en faisant



varier le poids lu par valeurs croissante et décroissante. Enfin, quelques bulles de gaz peuvent rester accrochées aux parois du plongeur en tungstène. On vérifie la constance des lectures sur la balance en répétant plusieurs fois successivement la plongée. Chaque manipulation est faite à des températures variables avec un programme de température régulé (40°/h). Chaque manipulation donne des résultats très reproductibles aussi bien à température croissante qu'à température décroissante. Une certaine dispersion dans les valeurs absolues (densité à $\pm$ 0,02) s'obtient quand on répète les manipulations. Par contre, le coefficient de dilatation volumétrique est sensiblement le même pour chaque essai ($\overline{\alpha} = 309.10^{-6}$ par degré à 4 % près). Cette valeur est double de celle obtenue par W. Saker (9) par dilatométrie ($\overline{\alpha} = 150.10^{-6}$ par degré).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus. La moyenne de nos valeurs nous permet de proposer l'équation suivante du volume spécifique en fonction de la température (*figure*) :

$$v = 0,2492 + 77.10^{-6}(T_{°K} - 490),$$
$$v = 0,2492\,[1 + 309.10^{-6}(T_{°K} - 490)],$$

ce qui donne pour la température de fusion $T_f = 490°K$

$$v_f(\text{liquide}) = 0{,}2492 \pm 11 . 10^{-4} \mid \rho_f(\text{liquide}) = 4{,}01_3 \pm 0{,}02.$$

En utilisant nos propres résultats et ceux obtenus par E. Bonnier, P. Hicter, Mme S. Aléonard et J. Laugier (1) pour le sélénium solide,

$$v(\text{solide}) = 0{,}2078 + 28{,}4 . 10^{-6} [T_{°K} - 298],$$

on peut en déduire la variation relative de volume à la fusion

$$\Delta v_f = 0{,}0359 \text{ cm}^3/\text{g}, \qquad \frac{v_f(\text{liquide}) - v_f(\text{solide})}{v_f(\text{solide})} = +16{,}8\,\%.$$

Cette valeur est la plus élevée trouvée jusqu'ici pour un élément. En effet, la variation de volume à la fusion pour les corps purs est inférieure à 6 %, le silicium faisant une exception ($\Delta V/V = -9{,}5\,\%$). Pour certains oxydes cependant, on trouve des valeurs $\Delta V/V$ plus importantes; A. D. Kirshenbaum et J. A. Cahill (10), par exemple, ont calculé une expansion volumétrique de l'alumine de 22 % à la fusion; dans ce dernier cas, un changement important de l'ordre proche pourrait être vraisemblable.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) E. Bonnier, P. Hicter, Mme S. Aléonard et J. Laugier, Communication privée.
(2) S. Dobinsky et J. Weselowsky, *Bull. intern. Acad. Polon.*, A, 1936, p. 446.
(3) A. N. Campbell et S. Epstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2679.
(4) K. Astakhov, N. Penin et E. Dobkina, *J. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 20, 1946, p. 403.
(5) Kh. M. Khalilov, *Izv. Akad. Nauk Azerb. S. S. S. R.*, Ser. Fiz. Mat. i Tekh. Nauk, 6, 1959, p. 67.
(6) J. O'M. Bockris, J. L. White et J. D. Mackenzie, *Physico-chemical measurements at high temperatures*, Londres, 1959.
(7) V. T. Desphande et Ramrao Pawar, *Current. Sc.*, 31, 1962, p. 497.
(8) T. Satô et H. Kaneko, *Techn. Rep. Tohoku Univ. Sendai*, 14, 1950, p. 45.
(9) W. Saker, *Proc. Phys. Soc.*, B 65, 1952, p. 785.
(10) A. D. Kirshenbaum et J. A. Cahill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 1960, p. 283.

(*Département Chimie physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Associations moléculaires dans les solutions sursaturées de saccharose et de thiosulfate de sodium.* Note (*) de MM. **Nicolas Tikhomiroff, Roger Filippi, Jean-Paul Grimaldi** et **Fernand Pultrini**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de nos recherches précédentes [(1) à (4)], nous avons mis en évidence, par des méthodes différentes, l'évolution des solutions aqueuses sursaturées de saccharose.

Nous avons étendu notre étude aux solutions sursaturées de saccharose dans la diméthylformamide et le glycol ainsi qu'aux solutions sursaturées de thiosulfate de sodium. De nouvelles méthodes d'investigation ont été employées : mesures de la variation de volume par dilatométrie et mesures des chaleurs spécifiques.

A. *Mode opératoire.* — Les solutions sont préparées suivant les indications données dans la Note (3), c'est-à-dire à des températures nettement plus élevées à celles auxquelles elles sont utilisées. Afin d'éviter toute variation de concentration les préparations se font sous réfrigérant ascendant.

Les variations de volume des solutions, au cours de leur évolution, sont suivies par dilatométrie. Trois méthodes ont été utilisées.

a. Dans la première méthode, les solutions sont introduites dans un appareil (*fig.* 1) constitué d'une cellule en verre surmontée d'un tube capillaire placé dans l'axe d'un tube en verre contenant de l'eau dont le rôle est d'atténuer les variations accidentelles de température. La cellule est placée dans un récipient rempli d'eau. La solution contenue dans la cellule est surmontée d'huile de vaseline qui remplit le tube capillaire. Cet ensemble est placé dans une salle ayant une température et un degré hygrométrique constants. Un tube témoin, ne contenant que de l'eau, permet d'apprécier les variations de volume provenant des variations accidentelles de température. Les températures sont vérifiées à l'aide de thermomètres donnant le 1/50 de degré.

b. Le deuxième dispositif, représenté sur la figure 2, permet de mesurer simultanément les variations de viscosité et de volume des solutions, et de relier ces variations entre elles. Le dispositif est composé d'un tube contenant la solution et une bille dont le temps de passage entre deux repères indique la viscosité de la solution. A une extrémité de ce tube, est adapté un tube capillaire. Ces deux tubes sont protégés contre des fluctuations accidentelles de température par des volants thermiques d'eau. Les mesures sont effectuées, comme dans le cas précédent, dans une salle à température et degré hygrométrique constants.

c. Nous avons repris dans la troisième méthode le montage utilisé par E. Calvet. La solution à étudier est introduite dans une cellule en verre surmontée d'un tube capillaire. La cellule est placée dans la douille en argent de l'élément microcalorimétrique. De cette façon la température est maintenue constante grâce au thermostat du microcalorimètre et il est possible de suivre l'évolution de la solution par l'enregistrement d'un

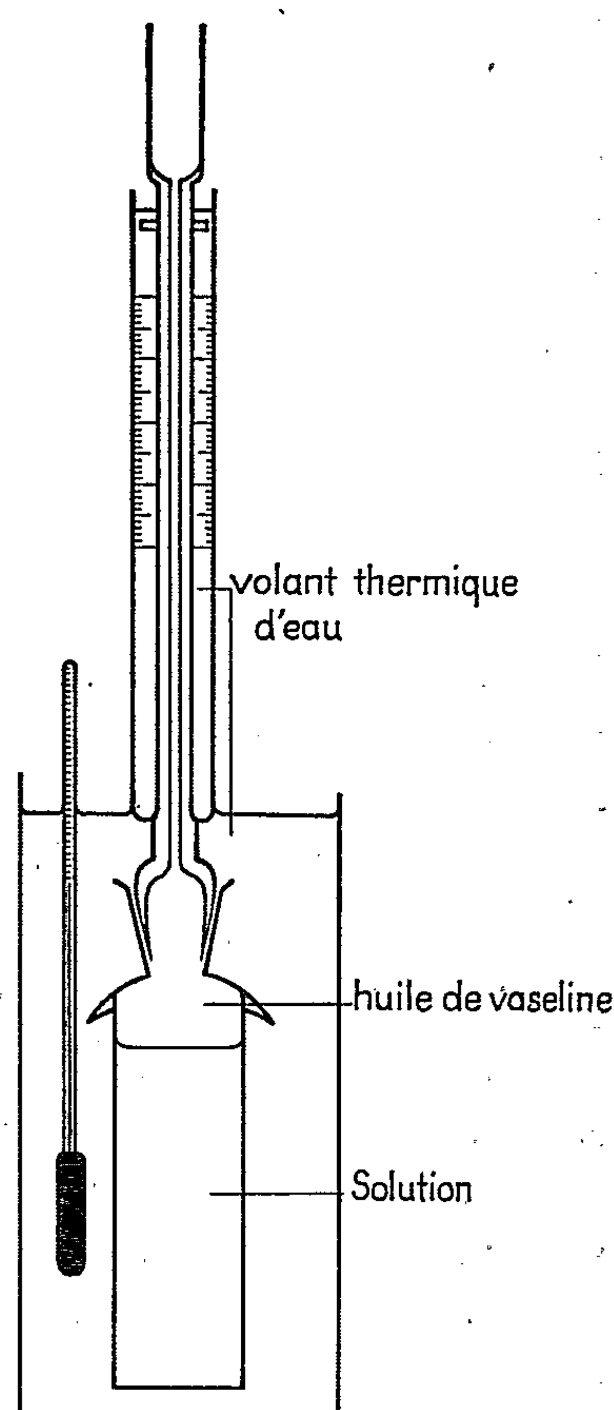


Fig. 1. — Dispositif de dilatométrie.

thermogramme et de noter en même temps la variation de volume de la solution.

Les chaleurs spécifiques sont mesurées au microcalorimètre suivant la méthode décrite dans la Note ([6]). Ces mesures sont effectuées en même temps que l'enregistrement du thermogramme.

B. *Résultats enregistrés*. — Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

a. Pendant la période de précristallisation, pour toutes les solutions étudiées, il a été constaté une augmentation de volume comme l'indiquent les courbes.

b. Dans les conditions de nos expériences, cette augmentation se situe au début de la période de précristallisation.

L'augmentation de volume est, dans la plupart des cas, suivie d'un palier qui précède l'apparition de la cristallisation.

Le palier s'explique par le fait que la fixation des molécules de saccharose produit un accroissement relatif du volume d'autant plus faible que le nombre de molécules fixées est plus important.

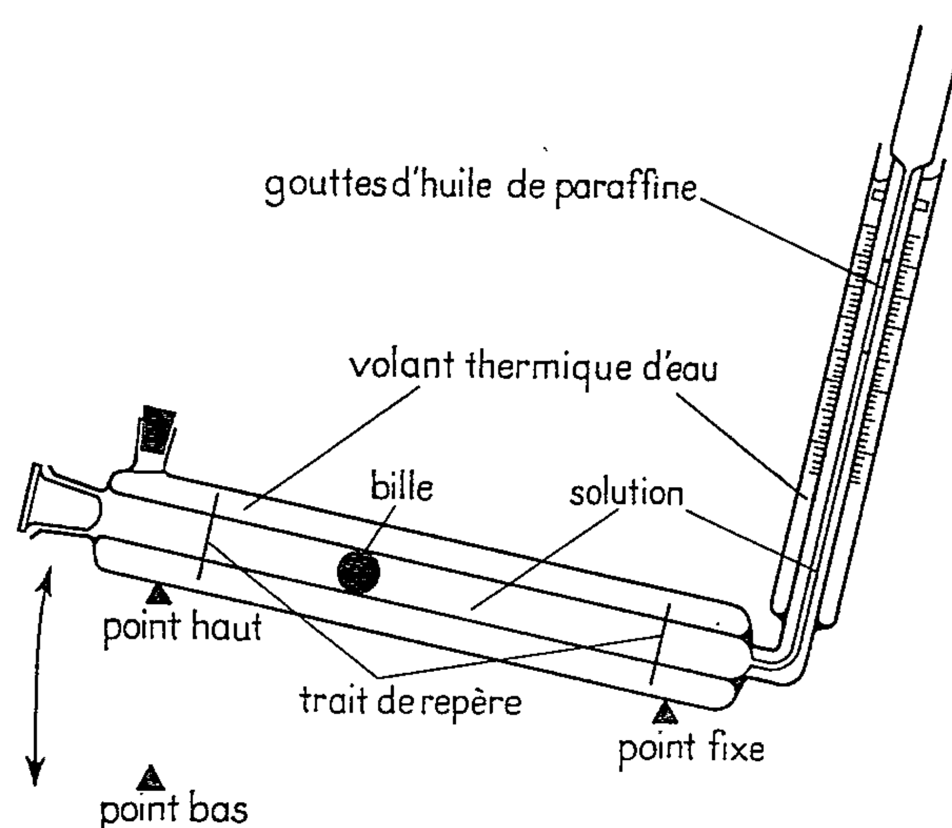


Fig. 2. — Dilato-viscosimètre.

c. Au cours de la période de cristallisation, les solutions se comportent de façons différentes. Les unes voient leur volume diminuer, les autres augmenter. Ainsi, dans des solutions aqueuses sursaturées de saccharose, le volume diminue au cours de la cristallisation, tandis qu'il augmente dans le cas des solutions sursaturées de saccharose dans la diméthylformamide et le glycol.

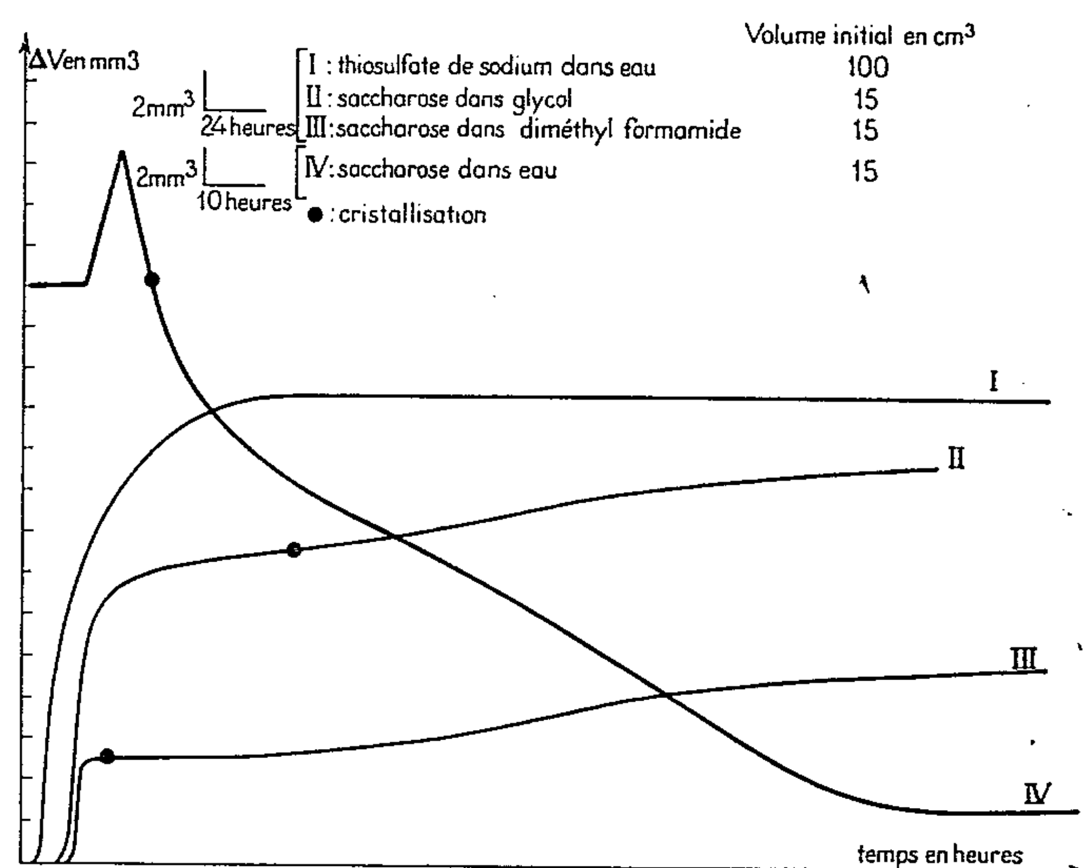


Fig. 3. — Variation de volume des solutions en cours d'évolution.

d. La chaleur spécifique des solutions pendant la période de précristallisation diminue. Nous avons constaté une diminution de 9 % dans le cas des solutions aqueuses sursaturées de saccharose.

C. *Interprétation des résultats.* — Nous avons proposé dans une Note précédente de modifier dans le cas des solutions aqueuses sursaturées de saccharose l'équation d'Einstein :

$$\eta_s = \eta_e(1 + k\varphi),$$

avec η_s, viscosité de la solution; η_e, viscosité du solvant; k, coefficient de proportionnalité; φ, volume moléculaire du saccharose dissous, et de la remplacer par l'équation suivante :

$$\eta_t = \eta_0(1 + k'\Delta\varphi^*),$$

où η_t, viscosité de la solution mesurée au temps t; η_0, viscosité de la solution au temps origine; $\Delta\varphi$, variation de volume des protonuclei; k', coefficient de proportionnalité.

La variation de volume $\Delta\varphi^*$ provient de la fixation de molécules de saccharose sur les protonuclei, fixation qui produit un accroissement de volume supérieur à la somme des volumes des molécules captés.

Nos expériences dilatométriques ont mis en évidence l'accroissement de volume des protonuclei, accroissement que nous avions prévu lors de nos études viscosimétriques et chromatographiques.

D. *Conclusion.* — Les résultats, auxquels nous avons abouti, confirment l'hypothèse que nous avions émise sur l'accroissement des volumes des protonuclei et apportent une preuve nouvelle d'une association moléculaire au cours de la période de précristallisation.

La variation de la chaleur spécifique des solutions au cours de la période de précristallisation est conforme à cette hypothèse d'association moléculaire.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1944.
(2) N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 251, 1962, p. 1346.
(3) N. Tikhomiroff, G. Pidoux et R. Filippi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 9671.
(4) N. Tikhomiroff et G. Pidoux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 174.
(5) E. Calvet et N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3958.

(*Institut de Microcalorimétrie et Thermogenèse,*
26, *rue du R.-I.-A., Marseille,* 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Variations de la semi-conductibilité aux basses températures de bioxydes de manganèse additionnés d'ions étrangers.* Note (*) de MM. **Pierre Lançon**, **Jean-Pierre Chevillot** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons suivi la variation de la conductibilité du bioxyde de manganèse $MnO_2\,\beta$, après refroidissement dans un bain d'azote liquide, dans un domaine de températures s'étendant de 85°K aux températures ordinaires. La même étude a été conduite après substitution aux atomes de manganèse d'atomes de lithium, de chrome, d'aluminium et de thorium dans des proportions croissantes.

Le bioxyde de manganèse β est obtenu par décomposition thermique du nitrate de manganèse. Pour étudier l'influence des cations étrangers sur la conductibilité électrique de ces bioxydes, nous avons préparé ces corps suivant une méthode indiquée précédemment ([1]). Les mesures de conductibilité sont faites sur une poudre comprimée, la manipulation ayant pour but, non de déterminer les conductibilités absolues, mais d'étudier leurs variations; notamment, compte tenu du caractère semi-

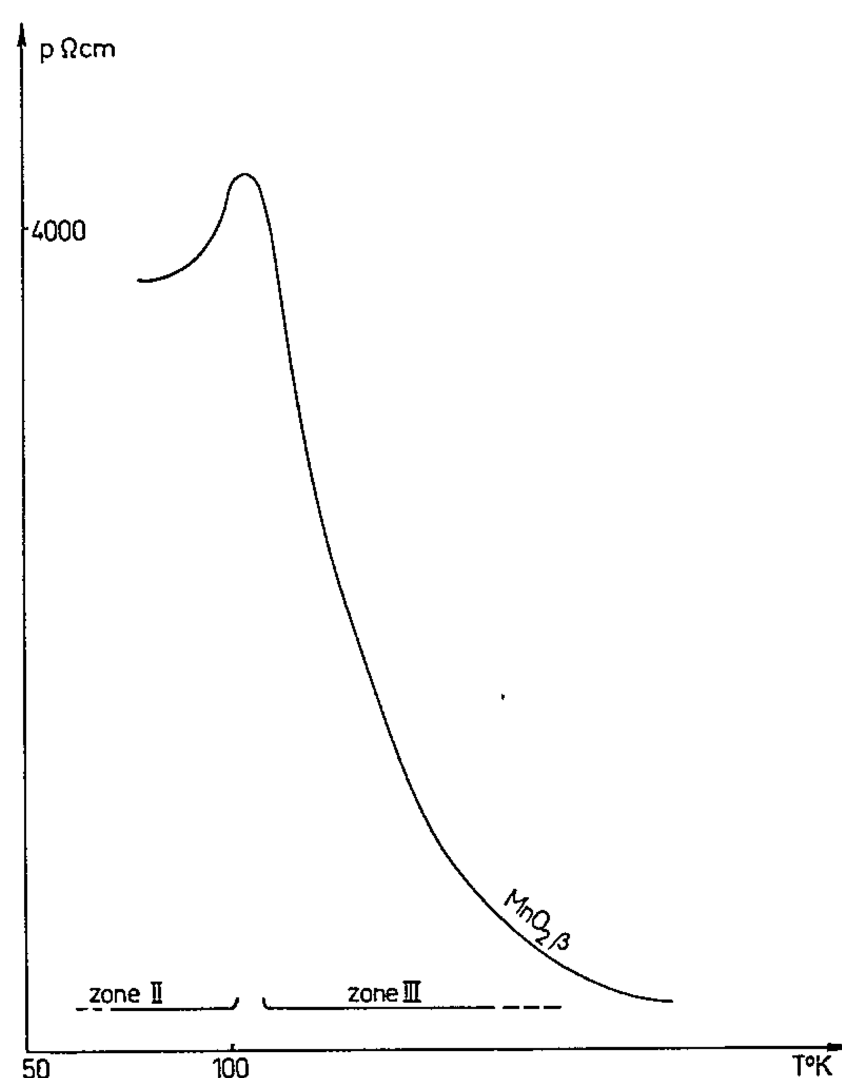


Fig. 1.

conducteur du bioxyde ([2]), on en déduit les valeurs des largeurs de bandes interdites.

Dans le cas de $MnO_2\beta$ considéré comme pur et stœchiométrique, nous observons de 110 à 220°K environ, une variation de la conductibilité intrinsèque qui vérifie la loi classique des semi-conducteurs (*fig.* 1, zone III).

De 85°K, limite inférieure imposée par l'appareillage, à 110°K environ, la conductibilité varie en sens inverse de la température; ceci correspond à la zone de conduction extrinsèque, due à l'épuisement des centres donneurs et accepteurs indésirables, présents sous forme d'impuretés dans le nitrate de manganèse de départ (*fig.* 1, zone II).

Dans le cas de MnO_2 modifié par introduction d'ions étrangers connus, en quantité supérieure à celles correspondant aux traces d'impuretés remarquées dans le premier cas, on observe une modification de la zone II (*fig.* 2) en faisant varier les proportions des atomes donneurs ou accepteurs.

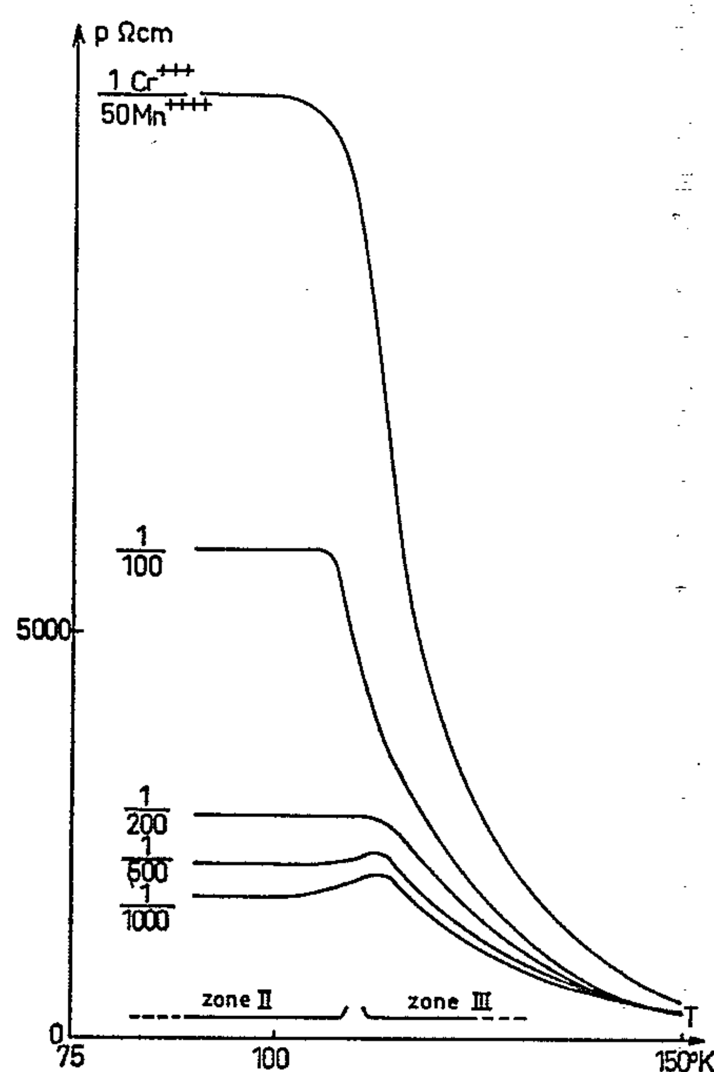


Fig. 2.

L'expérience montre :

— qu'à partir d'une certaine proportion déterminée d'ions étrangers introduits, la conductibilité extrinsèque disparaît;

— que pour une température basse constante, la résistance augmente ou diminue avec la quantité d'ions étrangers dans un sens qui n'est pas toujours celui observé aux températures moyennes ([3]).

Les résultats sont illustrés par la figure 2 dans le cas de l'addition de chrome, pour différentes proportions. Dans le cas d'autres éléments étrangers, les courbes obtenues présentent des allures identiques, seules variant les valeurs des résistivités.

D'autre part, suivant la qualité et la quantité de l'élément introduit, la largeur de bande interdite subit des variations différentes de celles observées aux températures moyennes [([3]), ([4])] (*fig.* 3 et tableau).

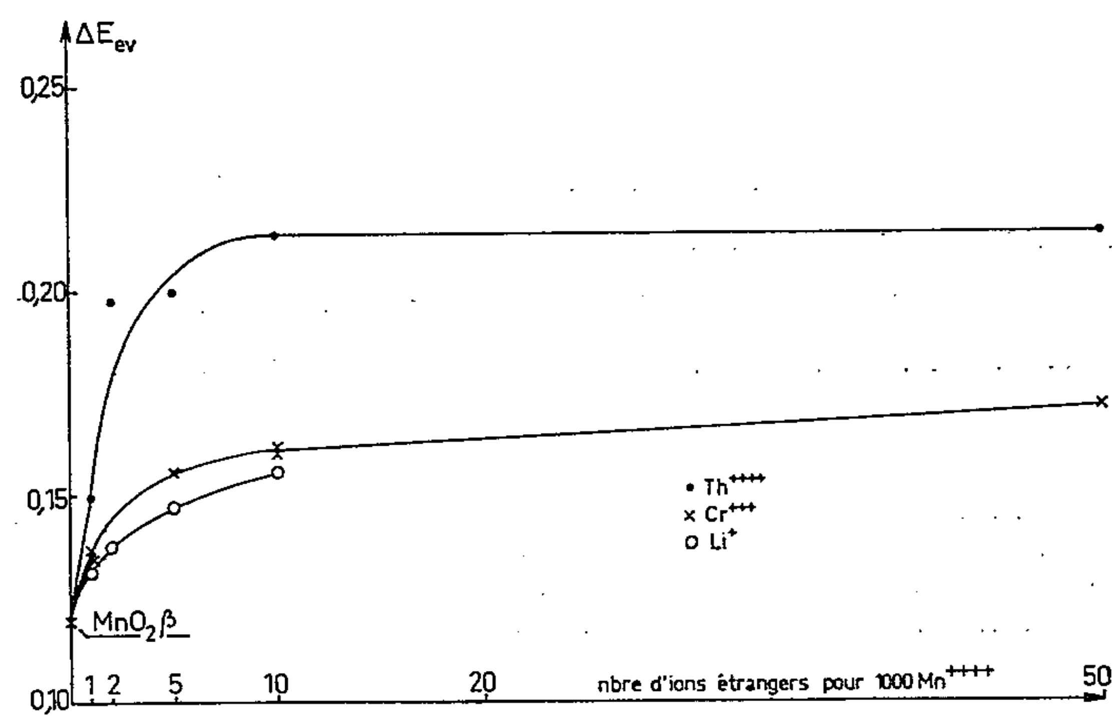


Fig. 3.

Taux.	$\frac{1 \text{ ion étranger}}{1000 \, Mn^{++++}}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$
$E_{eV}^{\text{ions } Li^+}$	0,13	0,13	0,14	0,15	–
$E_{eV}^{\text{ions } Th^{++++}}$	0,15	0,19	0,20	0,21	0,21
$E_{eV}^{\text{ions } Cr^{+++}}$	0,13	0,15	0,15	0,16	0,17

L'addition d'aluminium conduit à des résultats particuliers, notamment pour ce qui est des variations de la largeur de bande interdite. Nous recherchons encore une interprétation qui permette de concilier les résultats obtenus pour cet élément avec ceux énoncés ici.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. Brenet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 783.
(2) J. Brenet et R. Declerck, *Trabajos de la tercera Reunion international sobre Reactividad de los Solidos*, avril 1956, section 4, p. 7-27.
(3) J. P. Chevillot et J. Brenet, *Schweiz. Archiv. Angew. Wiss. Tech.*, 26, n° 1, 1960, p. 10.
(4) J. P. Chevillot, *Thèse*, Strasbourg, 1964.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique de polycristaux et de monocristaux imparfaits d'uranium α par fluage aux températures moyennes (de 325 à 480°C).* Note (*) de MM. **Pierre Grenier**, **Robert Sassi**, et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation micrographique de polycristaux et de monocristaux d'uranium soumis au fluage ainsi que l'examen des courbes déformation-temps, permettent de préciser que la déformation du métal aux températures moyennes est contrôlée par un seul et même mécanisme mettant en jeu le glissement dévié.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence l'existence de paliers de même énergie d'activation pour le fluage (31 500 cal/mole) s'étendant pour les polycristaux de 325 à 415°C et pour les monocristaux de 325 à 480°C. Ce résultat suggérait que le mécanisme de déformation de l'uranium par fluage est unique dans les domaines de températures considérés et est identique pour les monocristaux et les polycristaux.

Le but de cette Note est de préciser la nature de ce mécanisme de déformation du métal, à l'aide principalement d'observations micrographiques faites sur des polycristaux et des monocristaux d'uranium de pureté nucléaire courante ([2]).

Les polycristaux utilisés ont une taille de grains de l'ordre de 100 μ obtenue par recuit à 640°C d'éprouvettes polycristallines préalablement déformées à froid de 2 % par traction. Les monocristaux ont été préparés par la méthode de changement de phase β → α, ce qui introduit une forte polygonisation antérieure au fluage. Ils ont été indicés à l'aide de diagrammes de Laüe en retour et les modes de déformation du métal ont été déterminés par la méthode des lieux de pôles. Les tensions appliquées en cours d'essai, résolues sur les divers plans de glissement possibles et suivant les directions de glissement respectives, sont toujours nettement supérieures aux tensions de cisaillement critiques correspondantes [ne connaissant pas les valeurs de ces tensions de cisaillement critique à 400°C, nous avons tenu compte de celles connues à 20 et à 600°C ([3])].

Les monocristaux ont été observés directement après fluage entre 325 et 480°C, sur échantillons gravés thermiquement. L'examen micrographique du monocristal 1 (*fig.* 1) révèle la présence du système de glissement (010) associé au glissement dévié (001), de direction commune [100]. L'échantillon 2 (*fig.* 2) présente, en plus de ce même système de glissement dévié, le glissement {110} ⟨110⟩, très dense, dont les multiples décrochements aux points d'intersection prouvent qu'il est intervenu en second lieu. (Il ne peut s'agir dans ce dernier cas de glissement dévié, la seule direction commune de glissement pour les différents glissements possibles de l'uranium α étant [100]). Bien que le monocristal 1 soit soumis au fluage à une température inférieure à celle du monocristal 2, sous des charges équivalentes, la vitesse de fluage et l'allongement mesurés sur le cristal 1 sont nettement supérieurs (*fig.* 3) : la mise en jeu de deux systèmes

de glissement actifs dans le monocristal 2, c'est-à-dire glissement dévié (001) [100] et glissement {110} ⟨110⟩, ralentit en effet le fluage en raison de leur intersection et de leur interaction mutuelle.

L'examen micrographique, dans les mêmes conditions, de polycristaux soumis au fluage entre 325 et 415°C, révèle également un système de déformation par glissement dévié, mais seulement dans certains grains

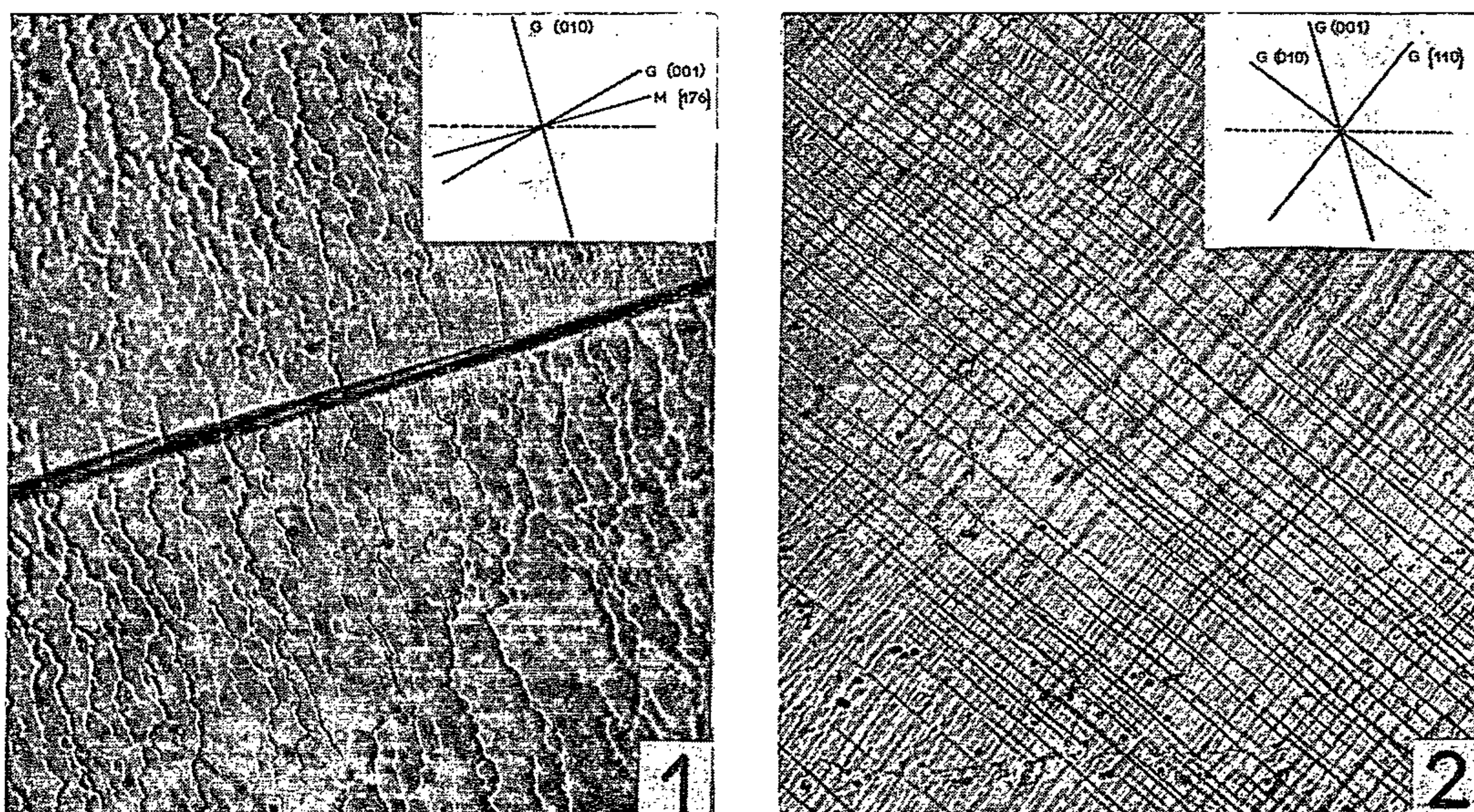


Fig. 1. — Monocristal 1 soumis au fluage à 340°C.
La ligne oblique est une macle {176} (G × 300).

Fig. 2. — Monocristal 1 soumis au fluage à 410°C.
On notera la présence de deux systèmes de glissements (G × 150).

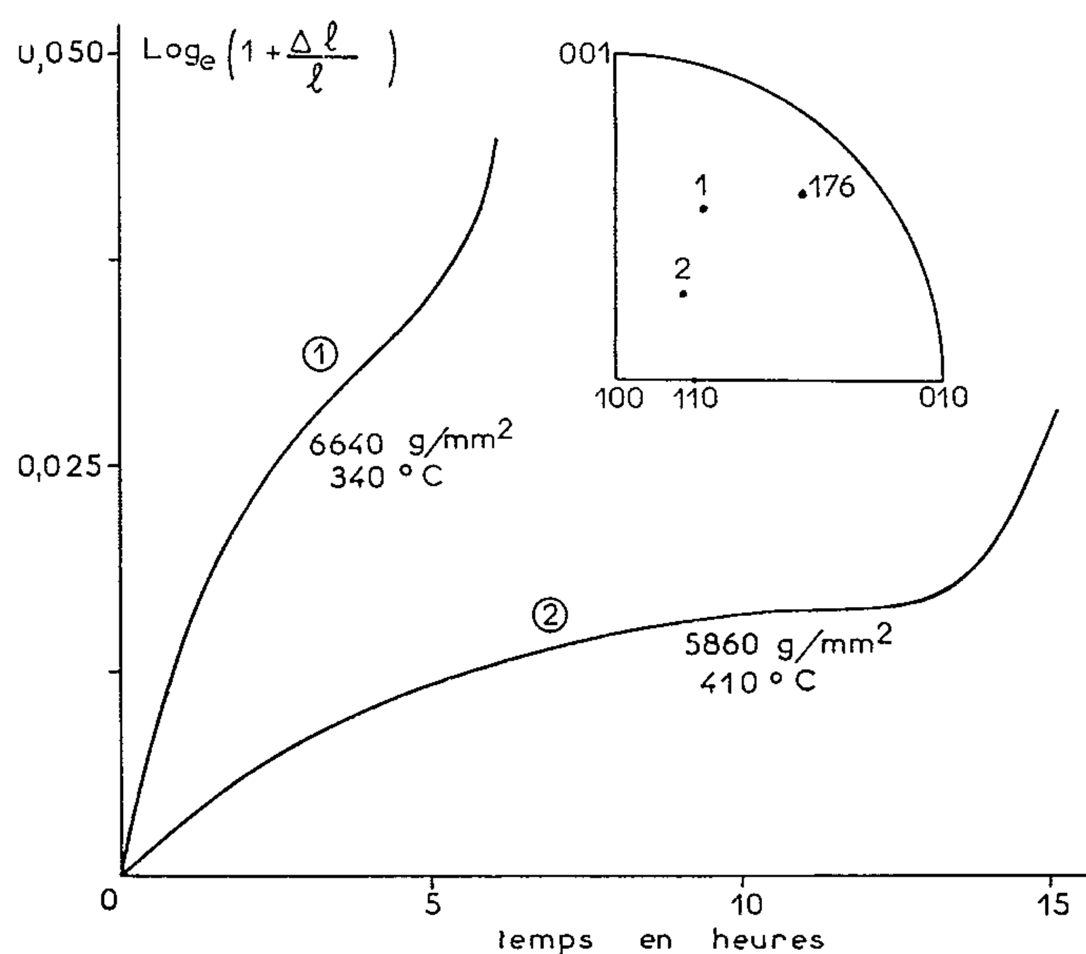


Fig. 3. — Courbes de fluage des monocristaux 1 et 2.

d'orientation favorable (*fig.* 4). Les trop faibles tailles de grains obtenues sur l'uranium ne nous ont pas permis d'indicer les systèmes de glissement présents. Toutefois, conformément aux observations de Lloyd et Chiswik ([3]), il est probable que ces glissements sont du type décrit ci-dessus, (010) [100] avec des glissements déviés (001) [100].

D'autre part, dans ces mêmes domaines de température, l'enregistrement continu des courbes déformation-temps indique une diminution continuelle de la vitesse de fluage au cours du temps : on n'observe jamais,

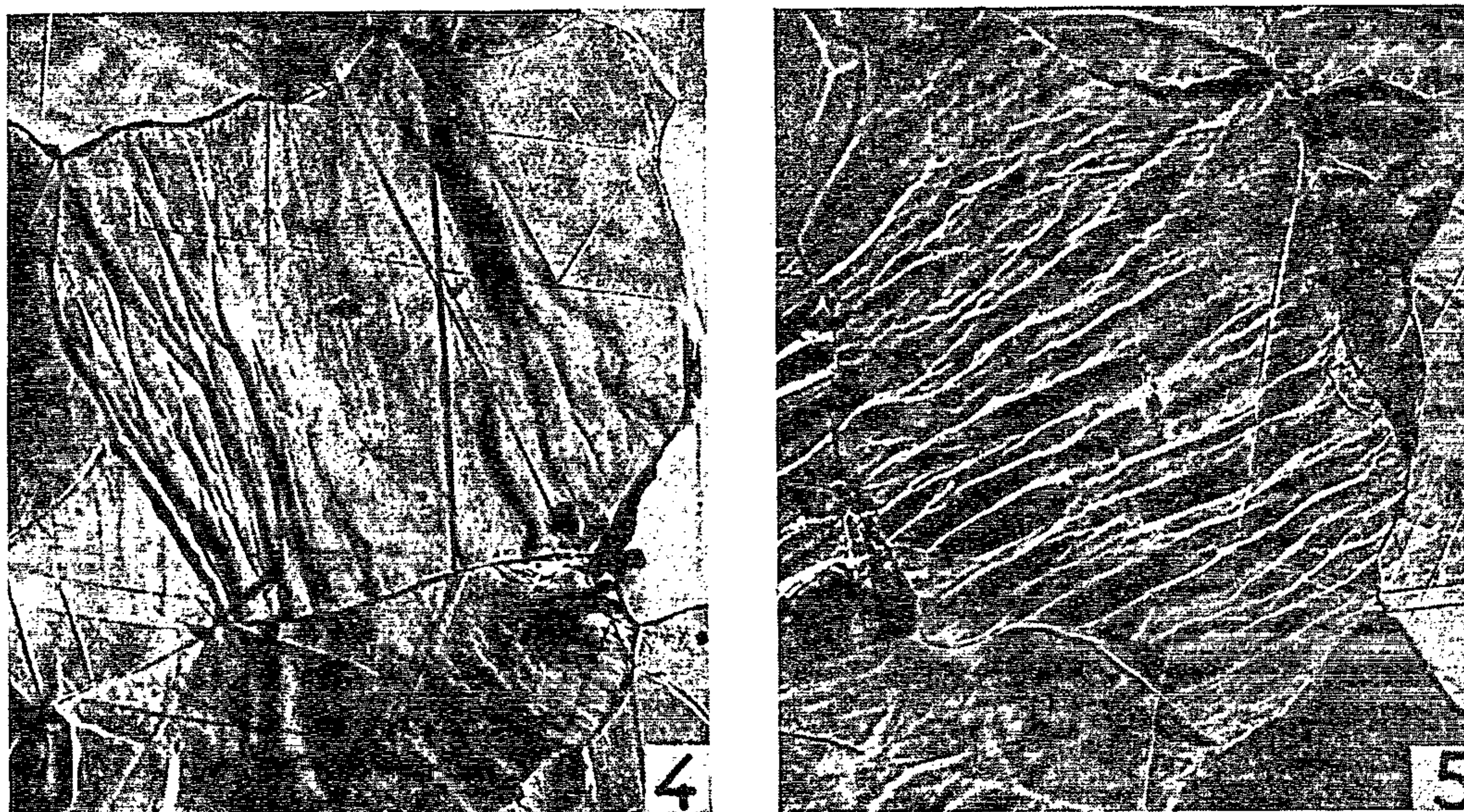


Fig. 4. — Glissement dévié observé sur un polycristal après fluage à 350°C (G × 150).

Fig. 5. — Glissement dévié et polygonisation sur un polycristal après fluage à 450°C (G × 150).

pour les polycristaux comme pour les monocristaux, de fluage secondaire à vitesse de fluage constante, mais un passage direct du stade primaire au stade tertiaire (*fig.* 3). Le glissement dévié n'élimine en effet que les dislocations-vis, de sorte que seulement une partie des dislocations, soit antérieures au fluage, soit émises au cours de la déformation, est éliminée par ce processus de restauration. Dans le domaine de températures (325-415°C pour les polycristaux, 325-480°C pour les monocristaux) où le glissement dévié est le seul mode de restauration actif, une restauration complète du métal devient impossible et une vitesse de fluage constante (fluage secondaire) ne peut être atteinte ([4]).

L'observation micrographique de polycristaux soumis au fluage à 450°C, c'est-à-dire au-delà du premier palier d'énergie d'activation, révèle la présence de sous-joints produits au cours de la déformation (*fig.* 5), le réarrangement des dislocations en parois s'effectuant simultanément par glissement dévié et par montée des dislocations. La variation monotone

de l'énergie d'activation en fonction de la température entre 415 et 520°C indique que la restauration du métal est contrôlée par une combinaison de mécanismes mettant en jeu le glissement dévié et l'autodiffusion ([5]). De plus, dans ce même domaine de températures, on n'observe pas de fluage à vitesse constante mais un ralentissement continuel de la déformation au cours du temps, ce qui prouve qu'une partie seulement des dislocations-coins s'élimine par montée.

En conclusion, ces différentes observations prouvent que la *déformation de l'Uranium à l'état polycristallin* (entre 325 et 415°C) *et monocristallin* (entre 325 et 480°C) *est contrôlée par un mécanisme unique de restauration mettant en jeu le glissement dévié* (010) [100], les dislocations-vis étant seules éliminées.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) P. GRENIER, J.-P. ANDRÉ et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3485.

([2]) Les teneurs en 10^{-6} des principales impuretés sont : Fe, 22; Al, 150; Cr, 20; Cu, 20; Ni, < 4; Si, < 20; K, < 20; Li < 2; Mg, < 10; Na, < 5; P, ≦ 50; C, 90.

([3]) L. T. LLOYD et H. H. CHISWIK, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 1206.

([4]) D. MAC LEAN, *Mechanical Properties of Metals*, 1962, p. 298.

([5]) J.-P. ANDRÉ, P. GRENIER et P. LACOMBE, *Mém. Scient. Rev. de Métall.*, 12, 1963, p. 888.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Déformations de monocristaux de cuivre produites par un pénétrateur conique.* Note (*) de M. **Fernand Minari**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La déformation produite par un pénétrateur conique sur des faces d'indices simples se localise dans des secteurs intensément déformés séparés par des secteurs intacts. Suivant les cas, les différents systèmes de glissement peuvent ou non se superposer dans les régions déformées.

Une pointe aiguë, conique et de révolution, pénétrant dans un monocristal, n'introduit pas d'elle-même des contraintes préférentielles comme le fait un pénétrateur pyramidal (Vickers, Knoop, etc.). Nous avons étudié l'action d'une telle pointe en acier rapide poli, ayant un angle d'ouverture de 90° et un rayon de courbure à la pointe, inférieur à 2 μ.

La pointe était posée sans heurt sur le cristal poli électrolytiquement, son poids de 72 g agissant pendant 10 s à la température ambiante. Les surfaces en contact du pénétrateur et de l'échantillon étaient propres et sèches et l'axe du cône perpendiculaire à la face d'essai.

A titre d'exemple, les figures 1, 2 et 3 prises en contraste interférentiel, montrent les résultats obtenus sur les faces (001), (110), (111). Dans chaque cas, la forme générale de la figure d'empreinte reflète la symétrie de la

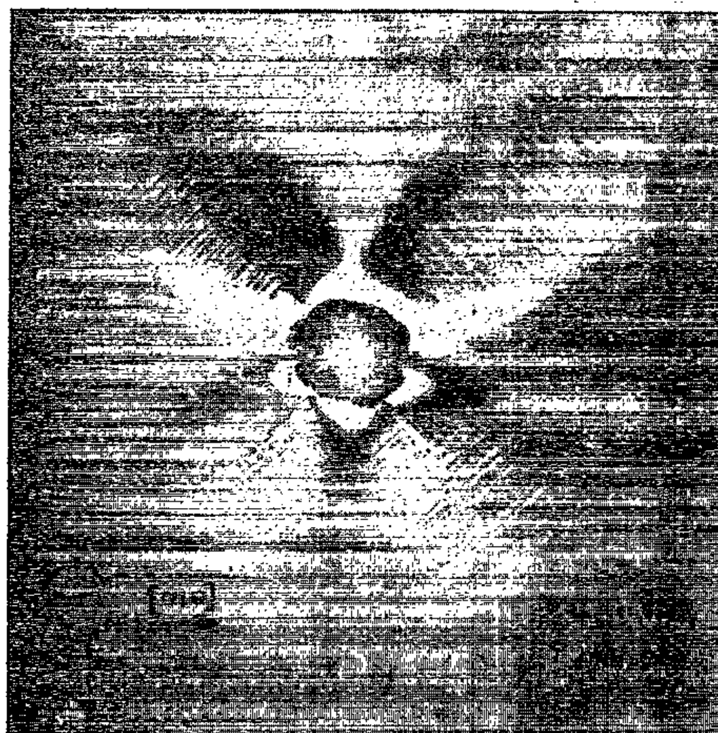


Fig. 1.

face cristalline. Les diverses directions de lignes de glissement correspondent aux traces des plans {111} dans la face en question. Cependant, ces lignes de glissement ont des aspects différents suivant qu'elles correspondent à une direction de trace simple, ou au contraire à une direction de trace double de plans {111} sécants sur la face observée : les traces simples donnent des lignes de glissement rectilignes et relativement

espacées, alors que les traces doubles sont brouillées et serrées, donnant l'impression de glissements qui se contrarient.

La figure 1 présente deux directions de traces doubles [110] et $[\bar{1}10]$.

La figure 2 montre une direction de trace double $[\bar{1}10]$ et deux directions de traces simples $[\bar{1}12]$ et $[1\bar{1}2]$.

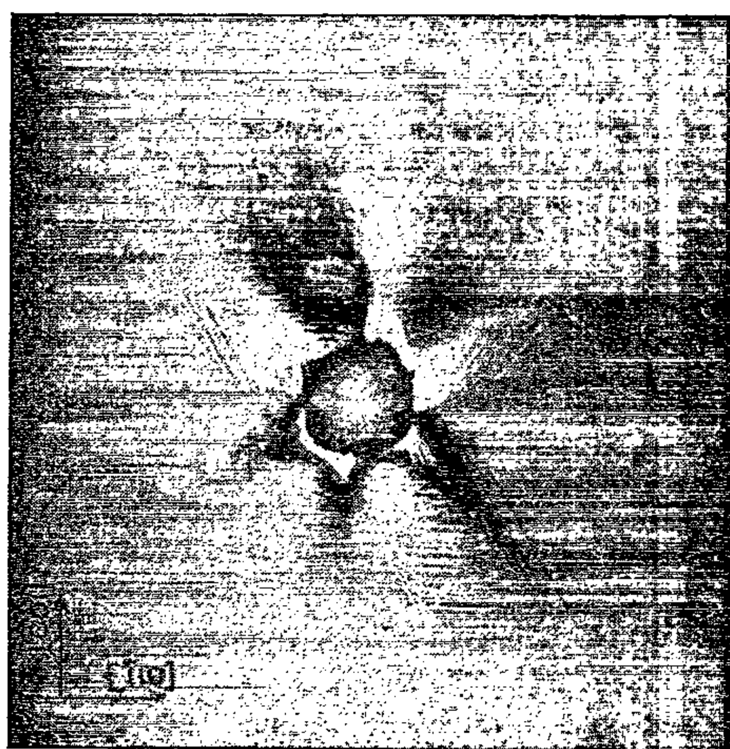


Fig. 2.

La figure 3 ne comporte que des traces simples, de directions $[01\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$ et $[\bar{1}01]$.

Ces micrographies montrent également que la déformation plastique produite autour du trou central se localise dans certains secteurs bien délimités. Les échantillons étant massifs (épaisseur de l'ordre de 10 mm), le volume de métal éjecté par la pénétration de la pointe doit se retrouver, d'une part dans un étroit bourrelet ceinturant le trou, d'autre part dans

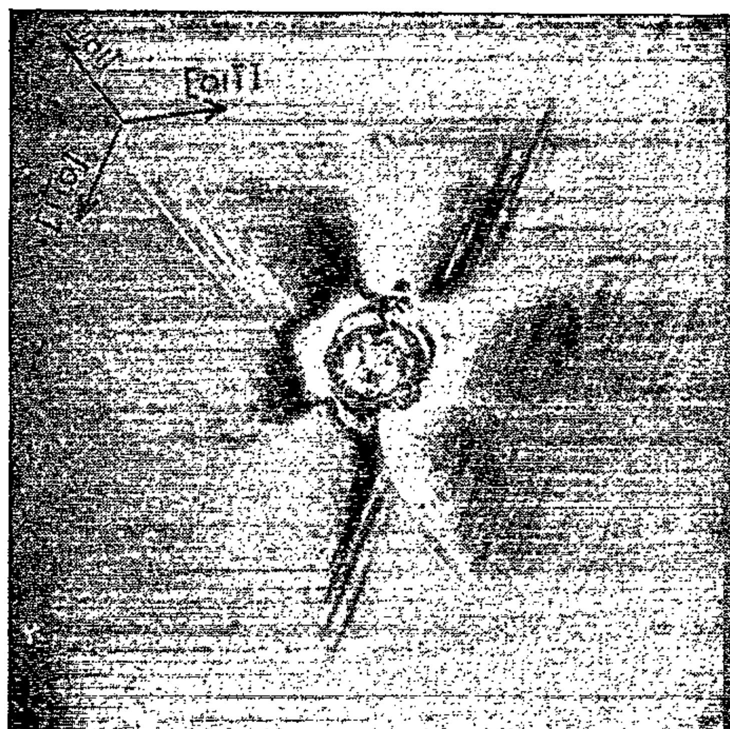


Fig. 3.

les secteurs présentant les glissements, ces secteurs étant ainsi légèrement rehaussés par rapport au plan général de l'échantillon. Le mécanisme d'écoulement du métal peut être rapproché du modèle simple proposé par L. D. Dyer (1) pour la pression d'une sphère sur la face (001) d'un monocristal de cuivre. Deux mouvements ont lieu en sens inverses sous la surface du cristal : l'un descendant sous la pression de l'outil, l'autre montant pour éjecter la matière en excès. Ce dernier mouvement a comme conséquence la formation des secteurs exhaussés contenant les lignes de glissement. Ces mouvements doivent bien entendu respecter les conditions imposées par la géométrie du cristal : ils ne peuvent se faire que dans les directions ⟨110⟩.

On peut penser que les déformations observées sont surtout dues au fait que les dislocations en mouvement dans des plans différents peuvent former à leur intersection des barrières suffisamment résistantes pour s'opposer dans une certaine mesure aux mouvements ultérieurs. En particulier, il est vraisemblable que de telles barrières jouent un rôle prépondérant pour limiter la déformation plastique aux secteurs observés.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) L. D. Dyer, *Act. Met.*, 9, 1961, p. 928.

(*Laboratoire de Physique industrielle de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation, propriétés acides et formation de complexes anioniques de polyanilines oligomères.* Note (*) de MM. **Paul Costantini, Georges Belorgey, Marcel Jozefowicz** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits obtenus à partir d'une méthode simple de préparation des éméraldines sont étudiés en ce qui concerne leurs propriétés d'acidité et la formation de complexes avec les anions sulfate, chlorure et formiate. Les effets liés aux cinétiques d'échange avec les suspensions d'éméraldines sont mis en évidence.

Bien que les noirs d'aniline soient parmi les premiers colorants de synthèse connus (1), la structure de ces matériaux est encore sujette à controverses. La discussion qui, au début du siècle, a opposé divers groupes de chercheurs [(2) à (6)] a laissé, ainsi que l'ont montré Joffe et Metrikina (7), un grand nombre de questions en suspens, aucun des modèles proposés ne permettant d'expliquer entièrement les faits observés.

Le développement récent des études de la conductivité de certains échantillons de cette classe de produits [(8), (9), (10)], ainsi que de l'activité catalytique des polymères conjugués [(11), (12)], nous a conduits à reprendre l'analyse des propriétés chimiques des noirs d'aniline. Une telle étude constitue le préliminaire indispensable à l'analyse des propriétés de conductivité de ces matériaux, qui fera l'objet de publications ultérieures.

Les propriétés chimiques des noirs d'aniline peuvent être examinées de deux points de vue :

— d'une part, les conditions de la préparation définissent la nature des enchaînements entre atomes de carbone et d'azote, qui constituent le squelette des produits obtenus;

— d'autre part, la nature de ce squelette détermine les propriétés des molécules ainsi constituées, considérées comme un tout par rapport au milieu extérieur : propriétés d'acidité, d'oxydoréduction et de formation de complexes.

Dans une très large mesure, c'est entre les variations de ces dernières propriétés et celles corrélatives de la conductivité que pourront être établies des relations d'interdépendance. De plus, dans un second stade, la description précise de ces propriétés doit aider à remonter aux caractéristiques essentielles définissant le squelette.

Pour le travail décrit dans cette Note, nous nous sommes adressés à des conditions de préparation permettant d'obtenir des composés aussi reproductibles et de structure aussi simple que possible. Nous nous limiterons donc ici à l'exposé des résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés chimiques des produits obtenus à partir d'une méthode donnée de préparation, matériaux polymères de la famille des polyanilines que nous nommerons momentanément avec Green (4) : les éméraldines.

Cette préparation a été effectuée selon les indications données par Willstätter et coll. ([3]) en oxydant de l'aniline en fort excès, par les persulfates en milieu acide sulfurique. Les seules modifications intervenues par rapport au mode opératoire indiqué par ces auteurs consistent en ce que tous les lavages ont été effectués au moyen de solutions d'acide sulfurique normal et que les produits obtenus ont été séchés à froid, sous vide de 10^{-2} Torr. Le produit obtenu a été soumis au fractionnement indiqué par Green et coll. ([4]) sous atmosphère d'azote, utilisant la propriété des acétates d'éméraldine de donner dans l'acide acétique à 80 % des solutions colloïdales, précipitables par centrifugation.

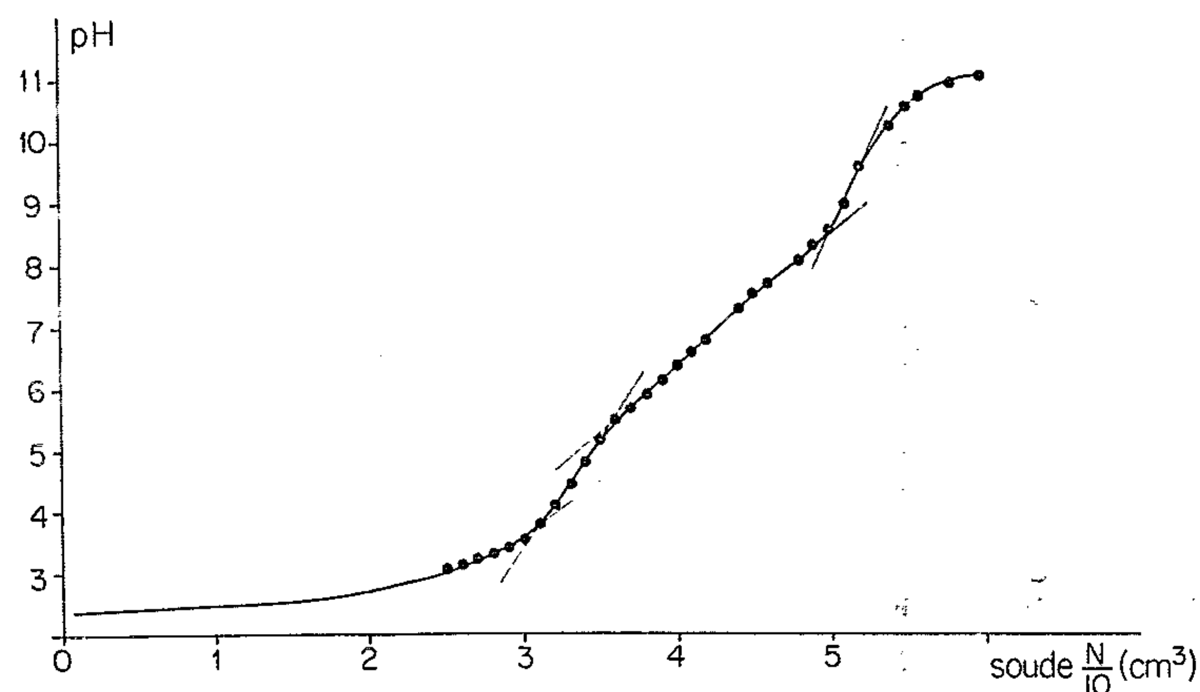


Fig. 1. — Courbe de neutralisation d'une suspension de 89 mg de sulfate d'éméraldine dans 50 ml d'eau environ, par de la soude titrée N/10; temps de goutte : 86 s.

A partir de l'éméraldine-base, nous avons préparé par ailleurs les chlorures et formiates d'éméraldine. L'étude des propriétés acide-base de ces sels, ainsi que du sulfate résultant de la préparation, a été effectuée à partir du tracé des courbes de neutralisation de suspensions de ces sels dans l'eau. Ce tracé a été obtenu par enregistrement de la variation du pH, à vitesse d'addition constante réglable de solution de soude titrée.

Les courbes de neutralisation obtenues présentent toutes des caractères comparables. Elles font apparaître l'existence d'un palier horizontal pour des pH légèrement basiques (*fig.* 1), ce qui met en évidence deux comportements acides différents, respectivement fort et faible.

Les caractéristiques quantitatives de ces courbes de neutralisation sont fonction de la vitesse d'addition de la soude, du fait, en particulier, de l'intervention de cinétiques liées à la diffusion des réactifs. Pour des matériaux résultant d'une même préparation et pour une même série de sels étudiés, les figures 2 et 3 montrent que le pH de ces « paliers tampons » et le nombre d'acidités faibles équivalentes par gramme de produit, atteignent une valeur limite pour des intervalles de temps entre deux chutes de goutte de soude successives supérieurs à 75 s, corres-

pondant pour notre appareillage à des débits inférieurs à 1 ml/h; pour des temps de goutte supérieurs à 50 s, ces deux grandeurs varient considérablement.

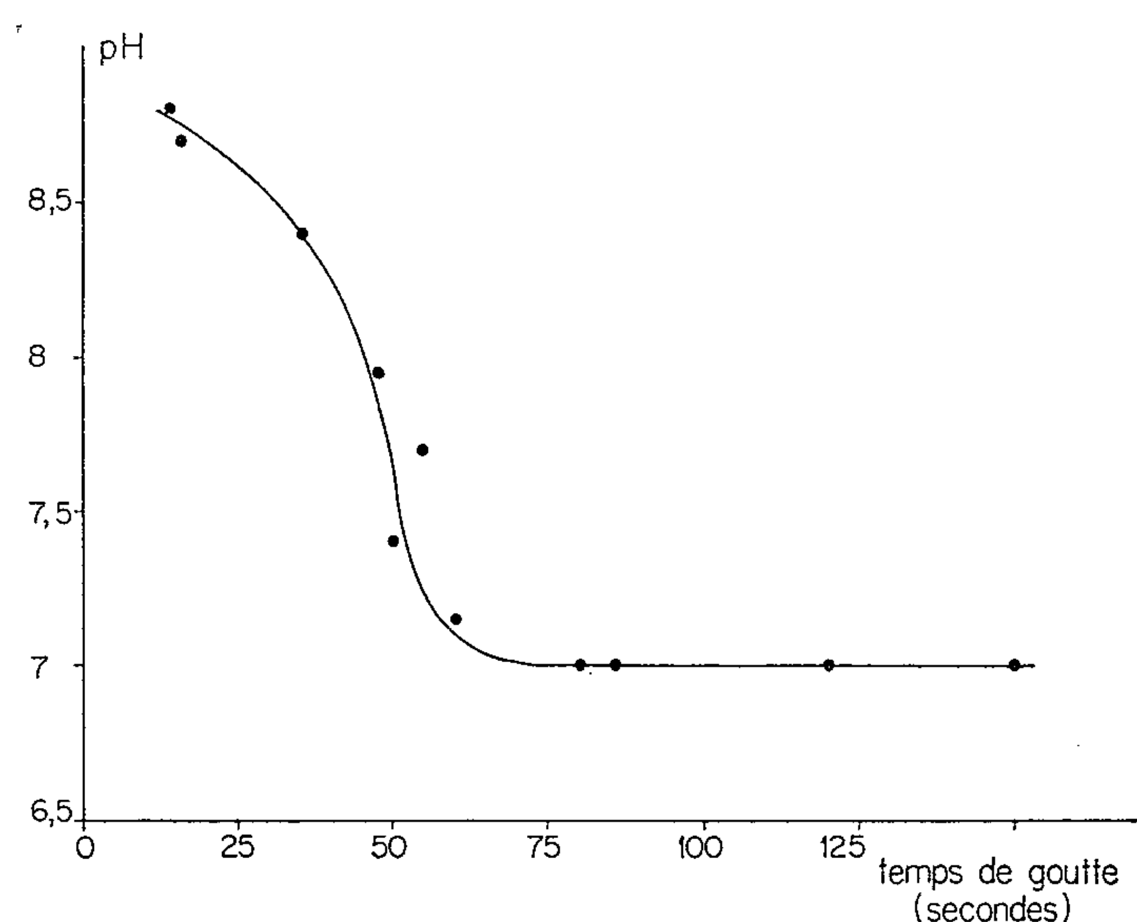


Fig. 2. — Variation du pH du palier horizontal des courbes de neutralisation en fonction de l'intervalle de temps séparant deux chutes de goutte successives (temps de goutte) de soude titrée N/10.

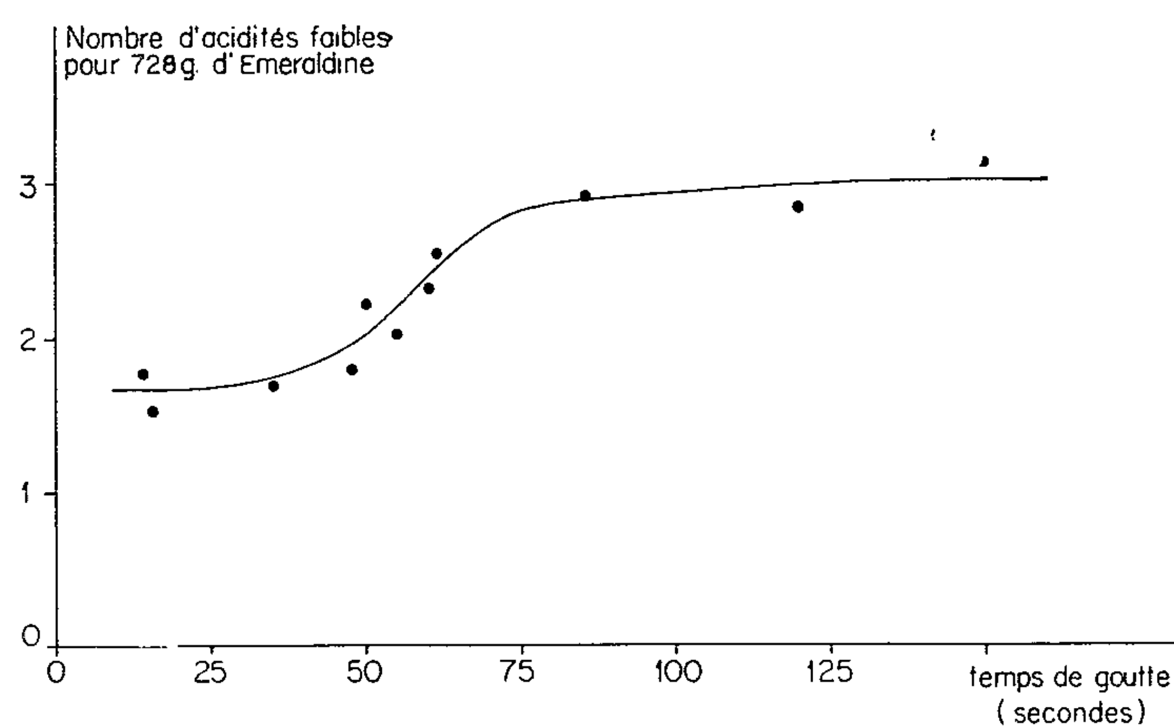


Fig. 3. — Variation du nombre d'équivalents acide faible dans 728 g d'éméraldine en fonction de l'intervalle de temps séparant deux chutes de goutte successives (temps de goutte) de soude titrée N/10.

Ces valeurs sont par ailleurs susceptibles de variations importantes lorsqu'on modifie la concentration ou la nature des anions complexants.

En ce qui concerne la concentration, l'addition lors du dosage de sulfate de sodium en quantités variables comprises dans le domaine de concentration 10^{-3} à 2.10^{-2} ne provoque qu'une variation du pH du palier d'acidités faibles de l'ordre de $\pm$ 0,3 unité au voisinage de pH 7,3, variation qui, du fait de l'imprécision de la détermination du pK due

à la forme des courbes de dosage, ne permet pas d'affirmer l'existence de complexes entre les différentes espèces de l'éméraldine et les ions de sulfate de sodium. Lorsque la nature de l'ion change, le tableau I montre que le pH des paliers d'acidités subit une modification plus importante pour des concentrations comparables d'anions présents de l'ordre de 10^{-3} moles/l.

Ces résultats, ainsi que d'autres études en cours concernant les propriétés d'oxydoréduction qui feront l'objet d'une publication ultérieure, mettent en évidence un comportement acide-base faible, ainsi qu'une aptitude à donner des complexes anioniques — au moins avec les ions chlorures et formiates — des dérivés des polyanilines. L'existence de la réaction de formation de complexe est susceptible de retentir sur les caractéristiques apparentes de la réaction acide-base.

Par suite, il n'est possible d'obtenir des polyanilines définies que si ces matériaux sont préparés en présence de solutions tampons de pH connus et constituées par des ions complexants déterminés. Seuls, de tels produits seront susceptibles de présenter des propriétés physiques parfaitement définies et reproductibles (**).

Tableau I.

Ion complexant.	Concentration, ordre de grandeur.	pK.
SO_4^{2-}	10^{-3}	7,3
Cl^-	10^{-3}	8,2
$HCOO^-$	10^{-3}	8,5

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Caro, *Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturforscher u. Arzte*, 2, 1896, p. 119.
(2) Willstäter et Dorogi, *Ber.*, 42, 1909, p. 2147 et 4118.
(3) Willstäter et Moore, *Ber.*, 40, 1907, p. 2665.
(4) Green et Woodhead, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910. p. 2388 et 101, 1912, p. 1117; *Ber.*, 45, 1912, p. 1955.
(5) Green et Wolff, *Ber.*, 44, 1911, p. 2570 et 46, 1913, p. 33.
(6) Green et Johnson, *Ber.*, 46, 1913, p. 3769.
(7) Joffe et Metrikina, *Zh. russk. fiz. khim. Obshchest. S. S. S. R.*, 62, 1930, p. 1101.
(8) Berlin, Parini et Kazakova, *Vysokomol. Soedineniya*, 3, 1961, p. 1870.
(9) Pohl et Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2085; *U. S. Dept. Com. Off. Techn. Serv. A. D.*, 273, 1962, p. 723.
(10) Schnuriger, Communication particulière.
(11) Boreskov, Keier, Rubtsova et Rukhadze, *Doklady, Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 144, 1962, p. 1069.
(12) Dawans, Gallard, Teyssie et Traynard, *J. Polymer Sc.*, Part C, *Polymer Symposia*, 4, 1963, p. 1385.

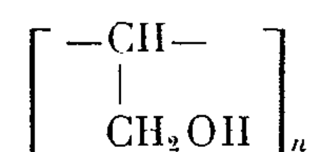
(**) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de Recherches de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique sur la Chimie Macromoléculaire.

(*École Supérieure de Physique et de Chimie,
Laboratoire de Chimie générale,
10, rue Vauquelin, Paris, 1er.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et propriétés de polyméthylolméthylènes.* Note (*) de M. **Jean-Marie Rivoalen**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction du fumarate de diéthyle polymérisé par l'hydrure double de lithium et d'aluminium permet d'obtenir un polyméthylolméthylène, isomère de l'alcool polyvinylique. Son acétylation provoque surtout une déshydratation importante, caractérisée par l'apparition de fonctions éthers-oxyde intramoléculaires.

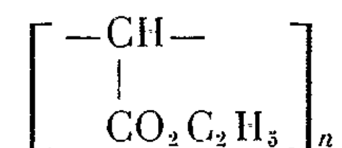
Les polyméthylolméthylènes, de formule générale



ne semblent pas avoir fait, jusqu'ici, l'objet de recherches, tant sur leurs préparations que sur leurs propriétés.

Ces corps peuvent être considérés comme des isomères des alcools polyvinyliques classiques, dans lesquels la fonction alcoolique est secondaire. L'accumulation des fonctions alcooliques primaires est ici poussée au maximum dans la macromolécule, à la différence des alcools polyallyliques dans lesquels les fonctions latérales peuvent être séparées par un ou deux groupements méthyléniques dans la chaîne principale.

Aucune méthode expérimentale n'étant décrite à notre connaissance, nous avons cherché à obtenir de telles macromolécules par réduction totale des fonctions esters latérales, portées par les polymères obtenus à partir du fumarate de diéthyle et correspondant à des polyméthylènecarboxylates d'éthyle de formule générale



Ces polymères de départ sont facilement obtenus par polymérisation radicalaire classique du fumarate de diéthyle, en présence de peroxyde de benzoyle (1 % en poids) à la température de 90° pendant des temps compris entre 48 et 72 h.

L'excès du monomère est éliminé par dissolution dans le benzène et reprécipitation par le pentane, cette opération étant répétée trois fois.

Quinze grammes de ce polyester en solution dans 50 ml de benzène sont introduits progressivement dans une solution de 15 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 1 l de tétrahydrofuranne, soit quatre fois la quantité nécessaire à la réduction complète. Après 72 h d'ébullition sous azote, l'ensemble est hydrolysé exactement à neutralité par de l'acide sulfurique 2 N. Les solvants et l'eau sont éliminés par distillation sous vide, sans que la température ne s'élève jamais au-dessus de 35°. La masse

est reprise par l'alcool absolu et la solution reprécipitée par l'acétone. Cette opération doit être répétée plusieurs fois pour éliminer les sels minéraux.

Le corps obtenu est une poudre, d'un blanc à peine jaunâtre, répondant à l'analyse élémentaire suivante :

	C.	H.
Trouvé %	50,60	8,40
Calculé pour $\left[\begin{array}{c}-CH-\\ \vert \\ CH_2OH\end{array}\right]_n$	54,54	8,57

L'étude de son spectre infrarouge révèle la disparition des groupements esters et l'apparition de groupements hydroxylés par deux fortes bandes d'absorption, l'une caractéristique des polymères polyhydroxylés entre 3 200 et 3 400 cm^{-1}, l'autre caractéristique de la fonction alcoolique primaire entre 1000 et 1050 cm^{-1}.

Le réactif de Nessler donne une réaction positive avec le polymère obtenu.

Ce corps est totalement soluble dans l'eau, plus difficilement s'il a été longuement desséché. Le déficit en carbone est facilement explicable en admettant une rétention énergique de l'eau par le polyol; dans le cas présent, l'analyse trouvée correspond exactement à la présence de 15 mol d'eau pour 85 motifs élémentaires.

Nous avons cherché à caractériser ce polymère en le transformant en polyacétate par acétylation en présence de pyridine :

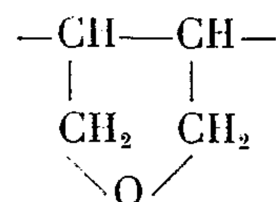
Deux grammes de polyol sont traités à 110° pendant 3 h par 23 g d'anhydride acétique dans 230 g de pyridine. Après traitement classique, extraction à l'éther, purification par chromatographie sur alumine, le corps obtenu a la composition suivante :

	C.	H.
Trouvé	66,03	8,65
Calculé pour $\left[\begin{array}{c}-CH-\\ \vert \\ CH_2-OOCCH_3\end{array}\right]_n$	55,81	6,97

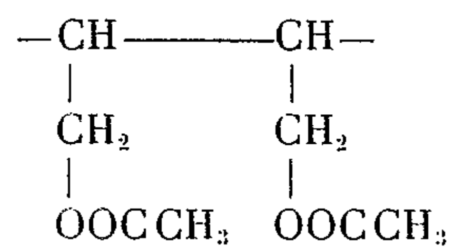
Son spectre infrarouge montre l'absence totale de groupes hydroxylés. Il révèle une absorption à 1740 et 1250-1230 cm^{-1}, bandes caractéristiques des esters et des groupements acétates. D'autre part, des bandes d'absorption à 910 et 1035 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de cycles tétrahydrofuranniques ([1]).

Ces divers résultats prouvent que la réaction d'acétylation recherchée n'est, en fait, qu'une réaction secondaire : la réaction prépondérante étant avant tout une réaction de déshydratation des fonctions alcooliques pour former des éthers-oxyde à l'intérieur de la molécule, le corps conservant ses caractères de solubilité dans l'éther et l'acétone.

Dans le cas présent, le polymère obtenu correspond à une composition statistique de 90 motifs éthers



pour 10 motifs



(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) BARROW et SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1963, p. 1175.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borates du thallium monovalent.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Marcel Touboul**, présentée par M. Paul Pascal.

Aucune recherche systématique n'a été entreprise jusqu'ici sur le système eau-oxyde thalleux-anhydride borique. L'isotherme 30° a été étudiée. Elle présente une certaine analogie avec celles qui concernent les borates alcalins. Les sels suivants apparaissent : un pentaborate thalleux octohydraté, un diborate trihydraté, un monoborate hydraté et un monoborate tribasique hydraté. Le diborate de thallium donne par déshydratation deux hydrates inférieurs. Les différentes espèces rencontrées ont été identifiées par examen radiocristallographique.

Les borates thalleux sont peu connus. Seule une étude du système binaire oxyde thalleux-anhydride borique a été entreprise par Canneri et Morelli [1] ; elle montre trois borates à fusion congruente : le monoborate $B_2O_2.Tl_2O$ et deux borates basiques $B_2O_3.2Tl_2O$ et $B_2O_3.3Tl_2O$. Mais la zone riche en anhydride borique n'a pas été explorée.

Des borates hydratés ont été préparés par action de l'acide borique sur le carbonate thalleux ou encore par double décomposition entre le nitrate de thallium et un borate de sodium. Les produits signalés sont les suivants : un monoborate monohydraté [2], un diborate dihydraté [3], un triborate trihydraté [[2], [3]], un tétraborate tétrahydraté [[2], [3]], un pentaborate octohydraté [[3], [4]] et un hexaborate hydraté [3]. Ces corps ne paraissent pas toujours bien définis.

L'absence de toute recherche systématique concernant les borates formés au sein de l'eau nous a conduits à l'étude du système ternaire eau-oxyde thalleux-anhydride borique. C'est l'isotherme 30° qui fait l'objet de cette publication.

Le dispositif expérimental est classique. Des joints de mercure ont été employés afin d'éviter la carbonatation. Dans le cas des mélanges riches en oxyde thalleux une circulation d'hydrogène s'est avérée nécessaire car l'oxyde thallique noir Tl_2O_3 se forme dès que l'air arrive en contact. Le montage alors utilisé s'inspire des réalisations de Bahr [5]. Le passage du gaz assure l'agitation des phases solide et solution.

La détermination de la phase solide en équilibre avec la solution a été réalisée, pour quelques essais, par la méthode des « ensembles » [6] et celle des « restes » [7]. Cependant les valeurs des solubilités sont souvent faibles et les masses moléculaires des borates de thallium sont très élevées par rapport à celle de l'eau, d'où des coordonnées très voisines pour les points figuratifs des différents hydrates. Cette disposition géométrique nuit à une bonne exploitation graphique des résultats et empêche la détermination de la formule des hydrates. Mais ceux-ci ont pu être identifiés par l'étude thermogravimétrique des restes et le contrôle radiocristallographique.

Le pentaborate et le diborate de thallium sont obtenus par cristallisation à partir des solutions de carbonate thalleux et d'acide borique. L'hydroxyde est issu de l'action de la baryte en quantité stœchiométrique sur le sulfate thalleux. Cette préparation ainsi que celle du monoborate doivent être réalisées dans une atmosphère privée d'oxygène et de gaz carbonique.

La figure 1 donne le tracé des branches de courbe, lieux des solutions saturées à 30°. Les points B, C, D, E et F représentent les points invariants

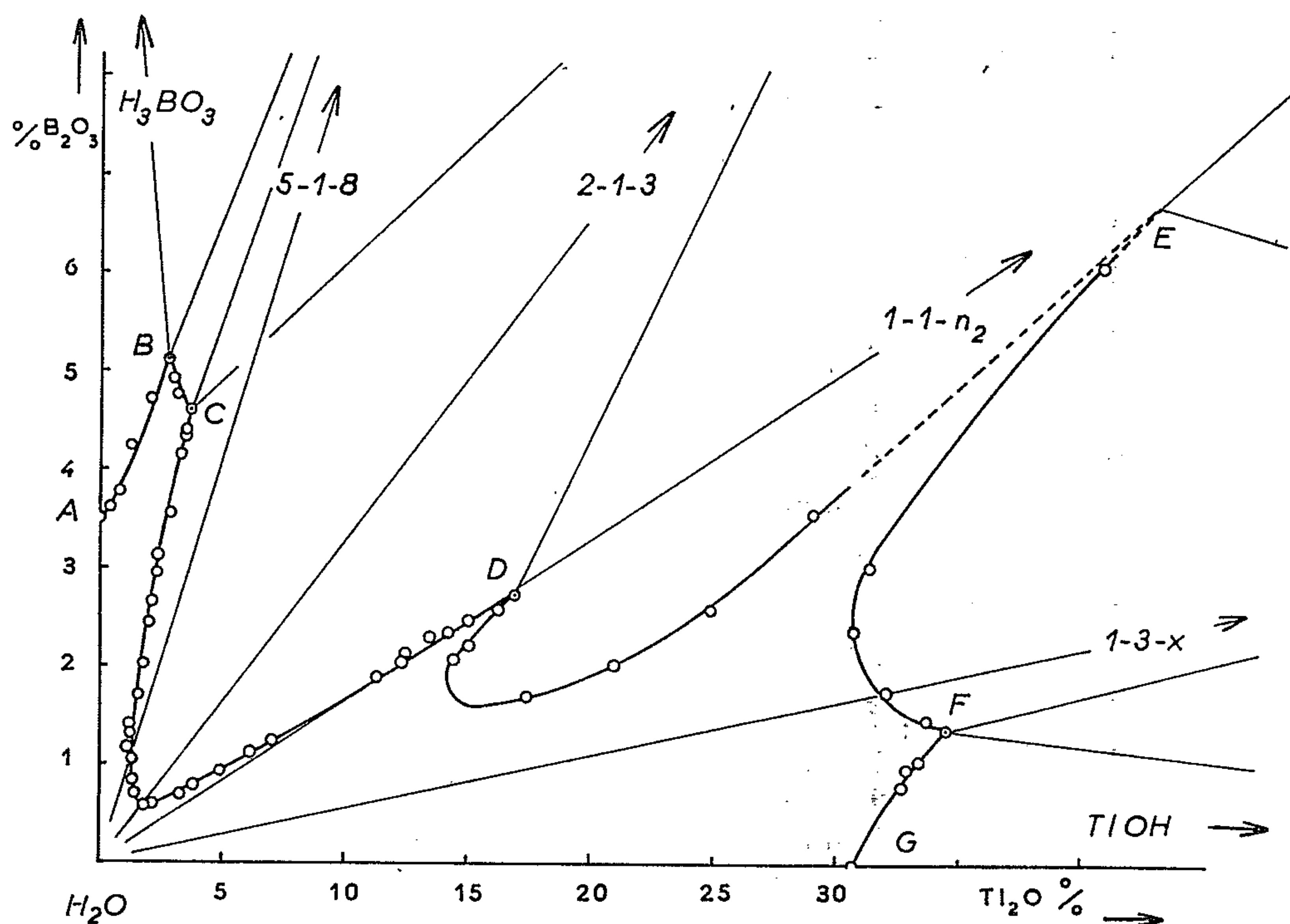


Fig. 1.

isothermes qui donnent les compositions des solutions en équilibre avec deux solides. Quelques points expérimentaux sont portés.

Le diagramme comporte six branches. Après la branche AB relative à l'acide borique H_3BO_3, vient une portion BC courte qui concerne le pentaborate $5B_2O_3.Tl_2O.8H_2O$. Ce sel se manifeste avec une solubilité non congruente à la température de 30°.

La branche CD est le lieu des solutions saturées en diborate trihydraté $2B_2O_3.Tl_2O.3H_2O$. L'étude thermogravimétrique du produit très humide conduit aux conclusions suivantes : le premier hydrate rencontré après le départ de l'humidité est à 3 mol d'eau; puis un dihydrate et un monohydrate se forment. Des essais de déshydratation par analyse thermique sous pression ([8]) confirment l'existence de ces trois hydrates révélés par la thermobalance : sur la courbe d'échauffement un premier palier à 140° indique

la transition entre le tri et le dihydrate. Un deuxième palier à 185° montre la décomposition du dihydrate en monohydrate. Enfin ce dernier donne lieu à une péritexie à 280° : le diborate anhydre se forme.

La branche DE est relative à un monoborate de thallium hydraté; mais son degré d'hydratation n'a pu être précisé : $B_2O_3.Tl_2O.nH_2O$.

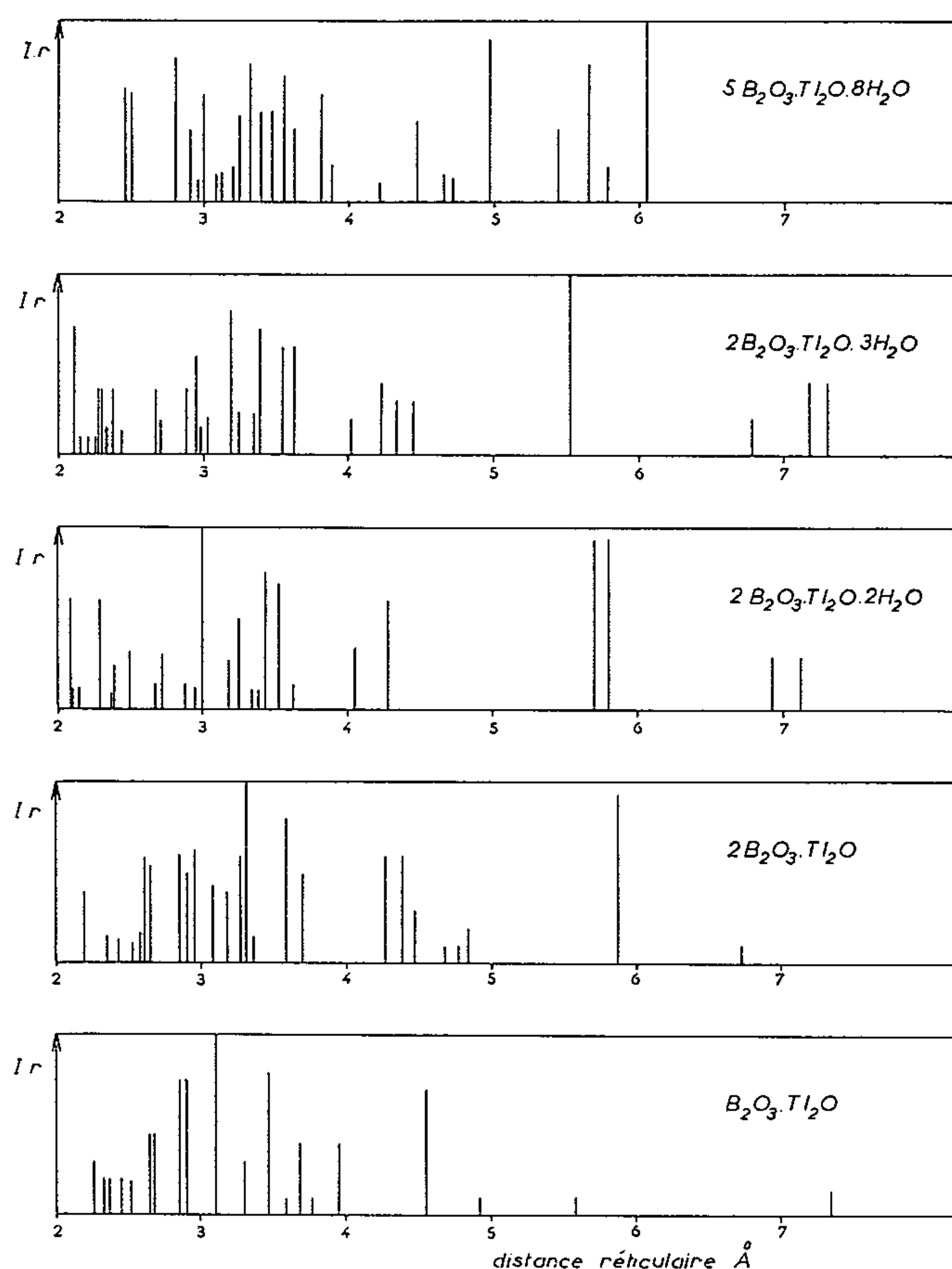


Fig. 2.

Sa solubilité n'est pas congruente à 30°. La préparation du produit est difficile car elle demande une évaporation à sec dans une atmosphère d'hydrogène. Cependant il semble que deux hydrates existent. Le moins riche en eau correspondrait au monoborate monohydraté signalé par Ferrari et Ciccioli [2]. Le point invariant isotherme E a été déterminé par extrapolation graphique des deux branches de solubilités DE et FE.

Un borate basique $B_2O_3.3Tl_2O.xH_2O$ est en équilibre avec les solutions, il permet de tracer la branche EF. L'analyse chimique des différents restes obtenus permet de fixer le rapport anhydride borique-oxyde thalleux à 1/3; le nombre de molécules d'eau est incertain mais faible.

Le tableau suivant rassemble les points caractéristiques de l'isotherme :

Nature de l'équilibre.	Composition pondérale Tl_2O %.	B_2O_3 %.	Phases solides.
Point B'	2,80	5,11	$H_3BO_3 + 5B_2O_3.Tl_2O.8H_2O$
» C	3,65	4,61	$5B_2O_3.Tl_2O.8H_2O + 2B_2O_3.Tl_2O.3H_2O$
Solubilité du borate	1,57	0,57	$2B_2O_3.Tl_2O.3H_2O$
Point D	17,00	2,75	$2B_2O_3.Tl_2O.3H_2O + B_2O_3.Tl_2O.nH_2O$
» E	43,00	6,72	$B_2O_3.Tl_2O.nH_2O + B_2O_3.3Tl_2O.xH_2O$
Solubilité du borate	31,88	1,75	$B_2O_3.3Tl_2O.xH_2O$
Point F	34,50	1,37	$B_2O_3.3Tl_2O.xH_2O + TlOH$
» G	30,66	0	$TlOH$

L'examen radiocristallographique des espèces identifiées a permis de construire les figures 2 et 3 qui donnent les intensités relatives des raies des diagrammes de poudres en fonction des distances réticulaires exprimées

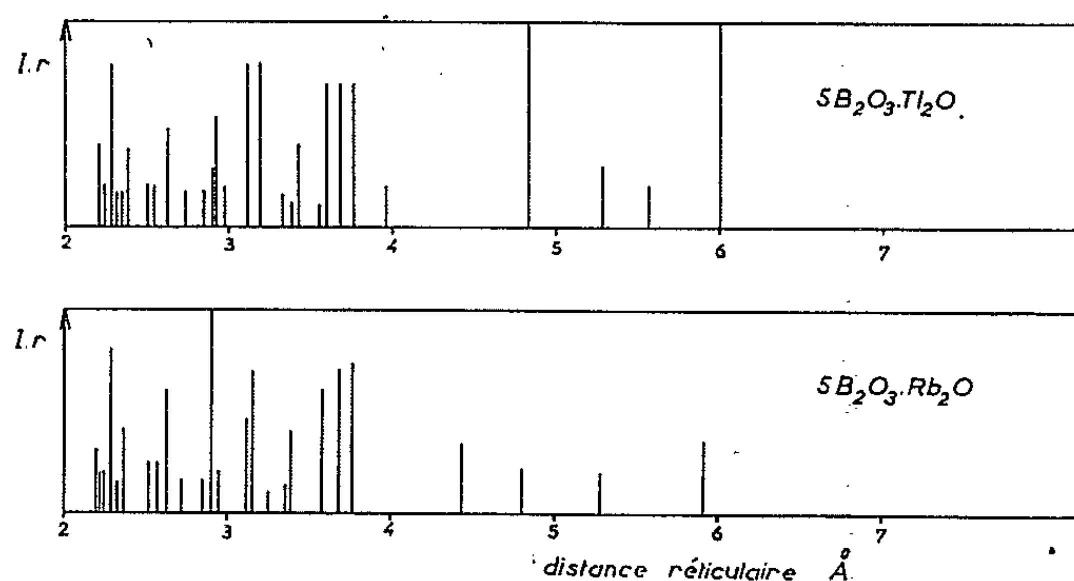


Fig. 3.

en angströms. Le pentaborate de thallium anhydre montre (*fig.* 3) une analogie certaine avec le sel correspondant du rubidium obtenu par Tolédano (⁹).

(*) Séance du 15 juin 1964.

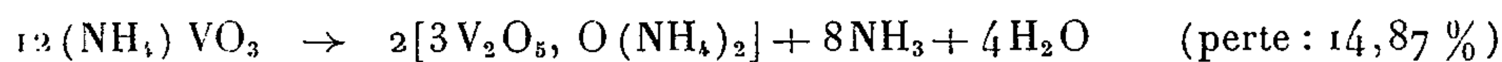
(1) CANNERI et MORELLI, *Atti. Acad. Lincei*, 31, nº 5, I, 1922, p. 109.
(2) FERRARI et CICCIOLI, *Gazz. Chim. ital.*, 68, 1938, p. 22.
(3) BUCHTALA, *J. Prakt. Chem.*, 88, nº 2, 1913, p. 773.
(4) LEYSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 119, 1921, p. 21.
(5) BAHR, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 71, 1911, p. 94.
(6) CHRÉTIEN, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26).
(7) SCHREINEMACKERS, *Z. phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
(8) BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
(9) TOLÉDANO, *Thèse*, Paris, 1964; série A, nº 4221, nº d'ordre 5072 [*Revue de Chimie minérale* (sous presse)].

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
8, rue Cuvier, Paris, 5ᵉ.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation du bivanadate au cours de la pyrolyse du métavanadate d'ammonium.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Guy Colin**, présentée par M. Paul Pascal.

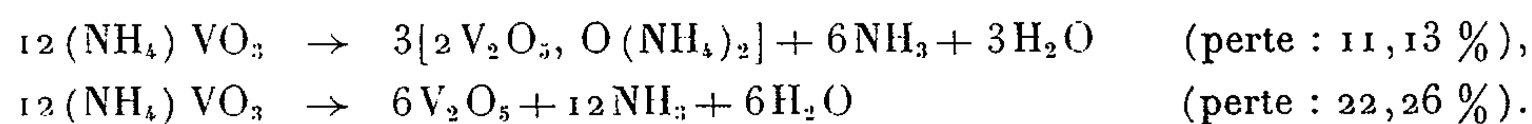
Par thermogravimétrie et par analyse des gaz on étudie l'influence de différentes conditions expérimentales sur l'allure des courbes de décomposition du métavanadate d'ammonium. On montre que l'ammoniac s'élimine en trois étapes, la formation du bivanadate et du trivanadate précédant celle de l'oxyde vanadique.

Les données relatives à l'évolution de la décomposition thermique du métavanadate d'ammonium sont encore loin d'être concordantes. Il paraît acquis que dans l'air on atteint l'oxyde V_2O_5 par l'intermédiaire du « trivanadate » :



$$12(NH_4)VO_3 \rightarrow 2[3V_2O_5, O(NH_4)_2] + 8NH_3 + 4H_2O \qquad \text{(perte : 14,87 \%)}$$

mais d'autres produits précédant ou suivant la formation de celui-ci ont parfois été indiqués [(1) à (6)]. Plus récemment, en traçant les courbes de perte de masse en fonction de la température dans des conditions opératoires bien déterminées, Trau (5) a observé le début d'un palier correspondant à une perte égale à la moitié de celle qui résulte de la transformation complète en V_2O_5, ce qui semblerait montrer le passage par le « bivanadate » :



$$12(NH_4)VO_3 \rightarrow 3[2V_2O_5, O(NH_4)_2] + 6NH_3 + 3H_2O \qquad \text{(perte : 11,13 \%)},$$
$$12(NH_4)VO_3 \rightarrow 6V_2O_5 + 12NH_3 + 6H_2O \qquad \text{(perte : 22,26 \%)}.$$

Nous n'avons pas connaissance que cette phase ait été précisée depuis.

Bien qu'il soit établi que les produits de même composition obtenus par voie aqueuse doivent être considérés comme des hexavanadates nous continuerons par commodité à appeler « bivanadate » et « trivanadate » ceux qui apparaissent au cours de cette pyrolyse, sans présumer de leur nature, oxydes doubles ou sels.

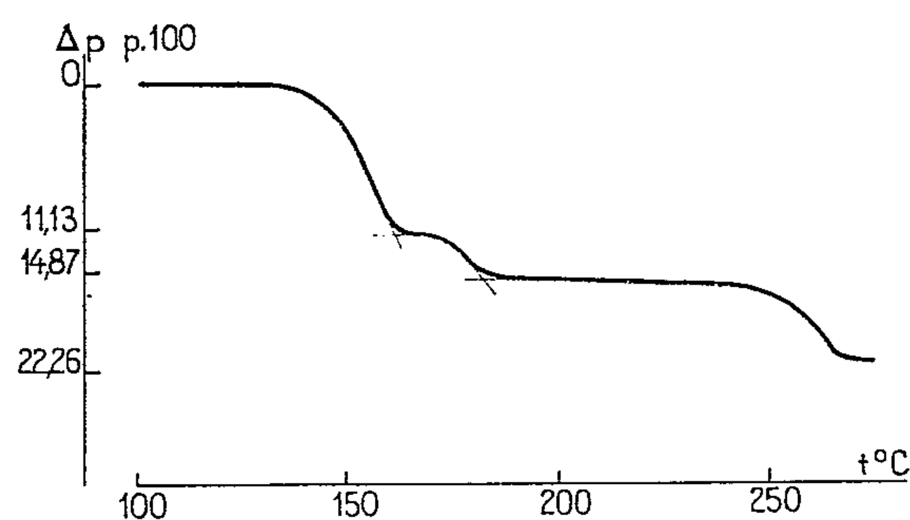


Fig. 1. — Décomposition thermique de NH_4VO_3.
Masse : 0,2 g; ascension linéaire : 25°/h.

Les courbes de perte de masse au cours du chauffage prennent des allures très différentes quand on modifie la vitesse d'ascension de la température ou la masse initiale du métavanadate. Ainsi, sur une masse de 0,4 g avec des régimes d'ascension compris entre 25 et 300°/h, le passage par le trivanadate se manifeste seul, mais si l'ascension est de 17°/h on voit apparaître le premier changement de direction signalé par Trau [5] (*fig.* 1).

Par contre, avec une masse de 0,2 g le bivanadate se signale encore à 150°/h.

De même, si l'on fixe par exemple l'élévation de température à 25°/h, le passage par le bivanadate n'apparaît qu'avec des masses égales ou inférieures à 0,3 g (*fig.* 2).

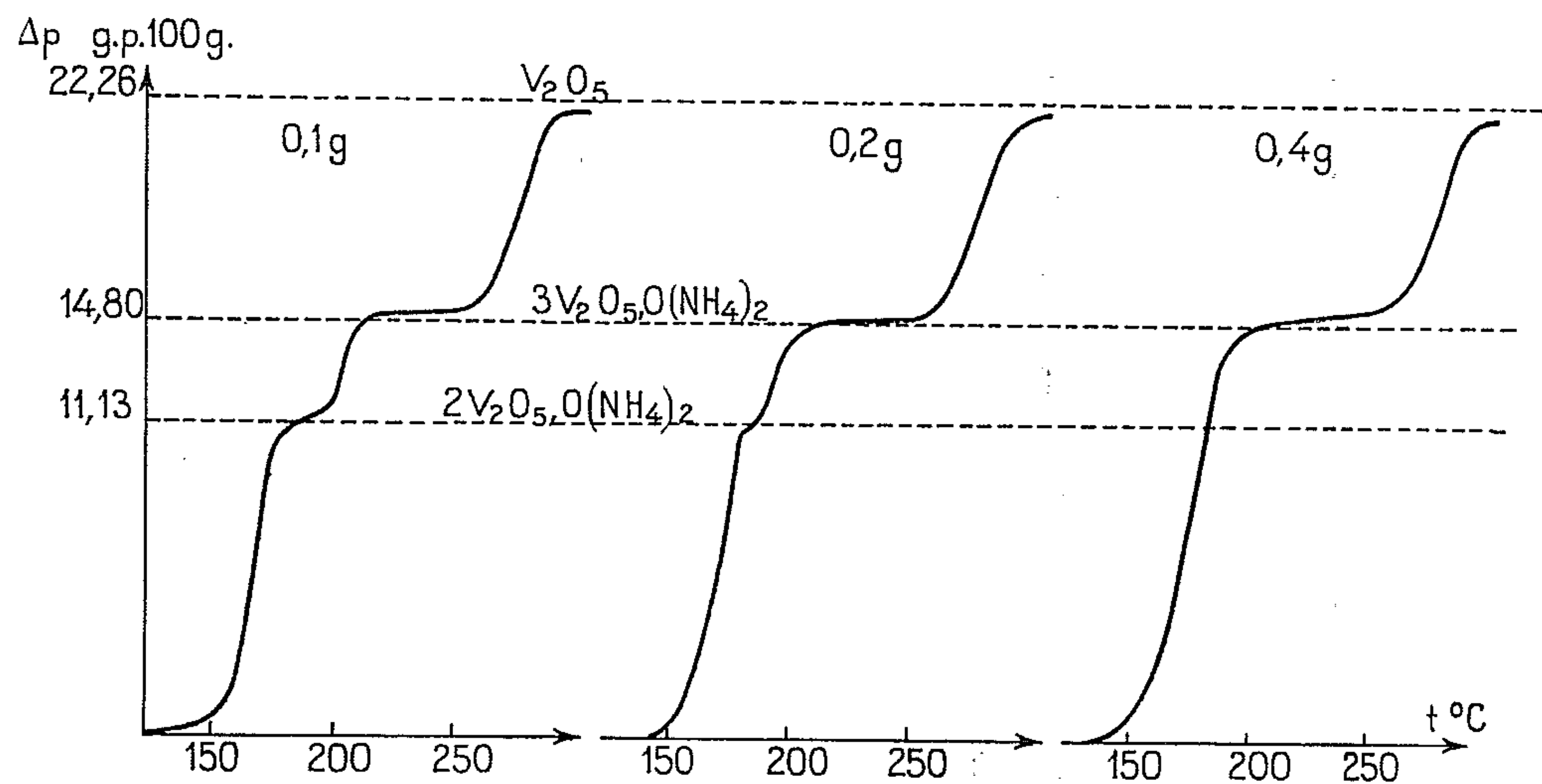


Fig. 2. — Influence de la masse.
Ascension linéaire : 25°/h.

Trau, ayant opéré avec une masse de 0,1 g et une vitesse d'ascension comprise entre 25 et 30°/h, se trouvait donc bien dans les conditions voulues pour que le bivanadate soit mis en évidence.

Ci-dessous, nous résumons les nombreuses expériences effectuées en indiquant par le signe + les conditions dans lesquelles un changement de direction sur les courbes de thermobalance permet d'envisager le passage par le bivanadate.

Vitesse d'ascension (degrés/h).	Poids de la prise en grammes.			
	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.
17	+	+	+	+
25	+	+	+	—
50	+	+	(?)	—
150	+	+	—	—
300	+	(?)	—	—

En complétant les données de la thermogravimétrie par l'analyse des gaz formés au cours de l'évolution de la décomposition, nous nous sommes aperçus que l'allure des courbes est aussi modifiée par la vitesse avec laquelle ces gaz sont entraînés. Cette influence, qui ne paraît pas avoir été envisagée dans les travaux antérieurs sur cette décomposition, se retrouve aussi bien en régime de chauffage isotherme qu'en régime d'ascension linéaire. On voit, par exemple (*fig.* 3) que, les autres conditions opératoires étant les mêmes (0,3 g; 25°/h), le passage par le bivanadate se manifeste avec un débit d'air de 30 l/h, mais n'apparaît pas avec des débits plus faibles. Ces trois facteurs influent d'ailleurs aussi sur le passage par le trivanadate, mais il semble que celui-ci est manifestement moins apparent lorsque la décomposition est faite avec une faible vitesse d'ascension et un débit d'entraînement élevé.

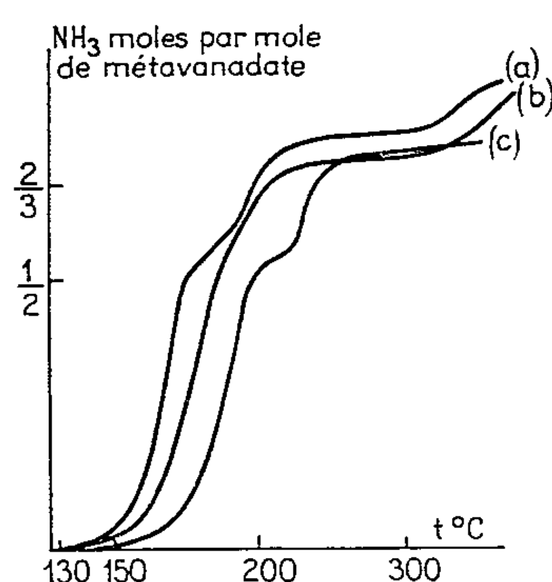


Fig. 3. — Influence du débit d'entraînement. Masse : 0,3 g.
a. Ascension : 25°/h; débit : 30 l/h.
b. » : » » : 10 »
c. » : 150°/h; » : 30 »

La comparaison des données de l'analyse avec les courbes thermogravimétriques a montré qu'au cours de ces deux étapes l'élimination de l'eau accompagne quantitativement celle de l'ammoniac, ce qui permet d'interpréter correctement les courbes de perte de masse.

Pour mettre en évidence comme pour isoler le bivanadate, il est donc nécessaire que le débit d'entraînement et la vitesse d'ascension de la température soient convenablement choisis en fonction de la masse initialement mise en jeu. Nous trouvons là une explication des divergences existant entre les travaux précédents.

Bien que le domaine de stabilité du bivanadate soit assez restreint, nous avons pu l'isoler par chauffage à 140° pendant 7 h d'une masse de métavanadate égale à 0,3 g, le courant d'air étant réglé à 30 l/h. Nous avons cherché à le reproduire par d'autres procédés comme nous l'avons fait pour le trivanadate.

Le trivanadate provenant de la décomposition thermique du métavanadate est en effet identique au trivanadate facilement obtenu, soit par chauffage en tube scellé d'un mélange en proportions convenables de métavanadate et d'oxyde vanadique, soit par hydrolyse d'une solution de bivanadate préparé suivant la méthode de Lachartre (7). Ses distances interréticulaires sont en accord avec celles mesurées par Kelmers (8), mais diffèrent notablement des valeurs indiquées par Satava (4) et par Tarama (2).

Il n'en a pas été de même pour le bivanadate. La combinaison directe entre oxyde vanadique et métavanadate ne le fournit pas et la préparation par voie humide de Lachartre laisse déposer le sel trihydraté. Ce trihydrate maintenu sous vide sec perd lentement 2 mol d'eau à la température ordinaire, mais l'élimination de la troisième molécule, qui débute dès 50°, est accompagnée de perte d'ammoniac et conduit directement au trivanadate anhydre, ce qui avait déjà été signalé par Dubois et Breton (1).

La comparaison n'a donc pas été possible. Nous pouvons seulement dire que ce composé, qui se présente sous forme de cristaux jaunes hygroscopiques et très solubles dans l'eau, possède un diagramme de rayons X tout à fait différent de ceux du métavanadate, du trivanadate et de l'oxyde V_2O_5. Sa solubilité totale et rapide dans l'eau montre d'ailleurs qu'on ne peut le considérer comme une solution du trivanadate ou de V_2O_5 dans le métavanadate non décomposé.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) P. Dubois et P. Breton, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1969.
(2) K. Tarama, S. Teranishi et T. Miyazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1952, p. 68.
(3) Sesbes et Ginkok, *Rev. Fac. Sc. Istambul*, 20 (*c*), 1955, p. 272.
(4) Satava, *Col. Czechos. Chem. Com.*, 24, 1959, p. 2172.
(5) Trau, *Roczniki Chemii*, 36, 1962, p. 1365.
(6) C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4, 1950, p. 491; C. Duval et A. Morette, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 545.
(7) M. Lachartre, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 35, 1924, p. 321.
(8) Kelmers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 45.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Pyrolyse du tétrasulfure de vanadium : contribution à l'étude du système vanadium-soufre.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Le tétrasulfure de vanadium VS_4 chauffé sous un vide dynamique de 5.10^{-2} mm de mercure, évolue par perte de soufre en sesquisulfure V_2S_3 avec passage intermédiaire possible par V_2S_5 et V_3S_5. Sous hydrogène, comme sous vide, la phase V_2S_3 conduit entre 600 et 700°C à celle de V_4S_5 puis au-delà de 1000°C à la phase VS

La connaissance des divers sulfures de vanadium reste encore imprécise malgré le nombre relativement important de Mémoires publiés. Selon les résultats de Klemm et Hoschek ([1]) et de Biltz et Köcher ([2]) il existerait deux phases stables dans le domaine VS-V_2S_3 : la phase α entre $VS_{1,02}$ et $VS_{1,16}$ de structure hexagonale du type NiAs et la phase β entre $VS_{1,17}$ et $VS_{1,34}$ de symétrie inférieure. Cependant une étude récente ([3]) montre qu'en réalité la détermination des phases est plus compliquée et qu'il faut en envisager une nouvelle comprise entre les limites $VS_{1,22\pm0,03}$ et $VS_{1,31\pm0,02}$.

Le tétrasulfure de vanadium VS_4 préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle anhydre ([4]) est le composé de départ de l'étude des sulfures de vanadium, tant au point de vue de leurs préparations que de leur évolution par pyrolyse sous vide ou par réduction.

Décomposition sous vide du tétrasulfure de vanadium. — La courbe d'analyse thermopondérale (courbe 1) et celle donnée par l'analyse thermique différentielle (courbe 2) sont représentées sur la figure 1. Les opérations sont effectuées sous un vide de 5.10^{-2} mm de mercure, pour une montée linéaire de température de 100°/h. La décomposition commence vers 300°C et se traduit par une élimination abondante de soufre pour conduire à 450°C à un composé qui soumis aux analyses chimique et cristallographique s'identifie au sesquisulfure V_2S_3. A partir de 400°C la perte de soufre se ralentit, ce qui laisse supposer l'existence intermédiaire de V_3S_5 déjà mentionné ([4]).

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle la transformation de VS_4 en V_3S_5 est caractérisée par le pic *ac* fortement endothermique, tandis que le phénomène *cd* indique l'évolution du sulfure intermédiaire V_3S_5 en V_2S_3. La courbe thermopondérale présente vers 360°C une légère cassure en B qui se retrouve également en *b* sur la coube 2. Au point B la perte de 26,7 % permet d'envisager la formation de l'hémipentasulfure de vanadium V_2S_5 (perte théorique : 26,8 %) signalé par Buisine et Tridot ([5]).

La courbe 1 présente des analogies avec celles obtenues par action de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré sur VS_4, ce qui confirme bien qu'à partir de 300°C ce sulfure se dégrade pour former V_2S_3.

Sur le sesquisulfure V_2S_3. — Par chauffage à 450-500°C sous vide dynamique, ou sous hydrogène sulfuré ([4]) le tétrasulfure se transforme intégralement en sesquisulfure de vanadium V_2S_3. La phase V_2S_3 possède un domaine d'existence assez large puisqu'elle apparaît pure aux rayons X entre les compositions $VS_{1,48}$ et $VS_{1,60}$.

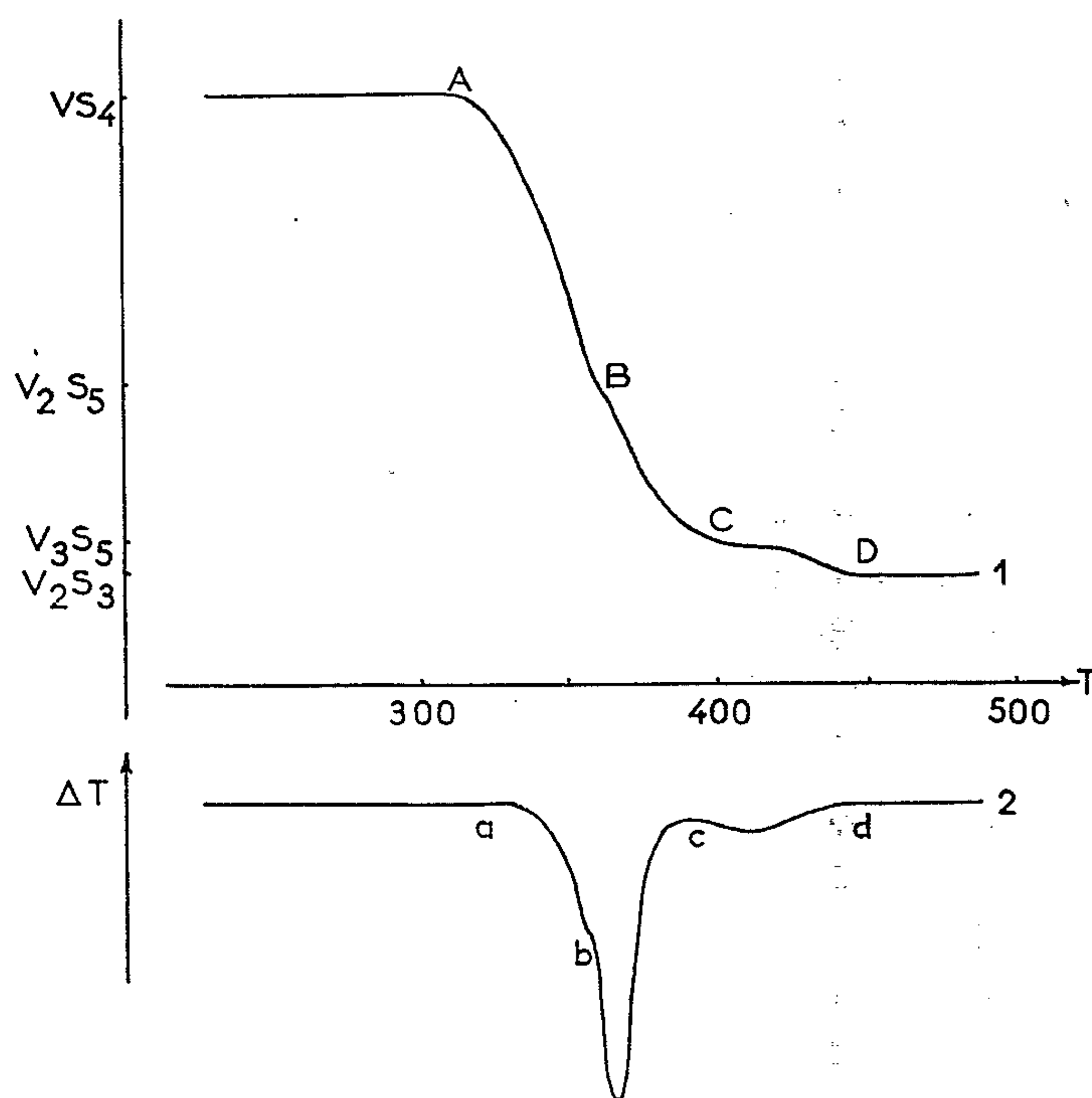


Fig. 1.

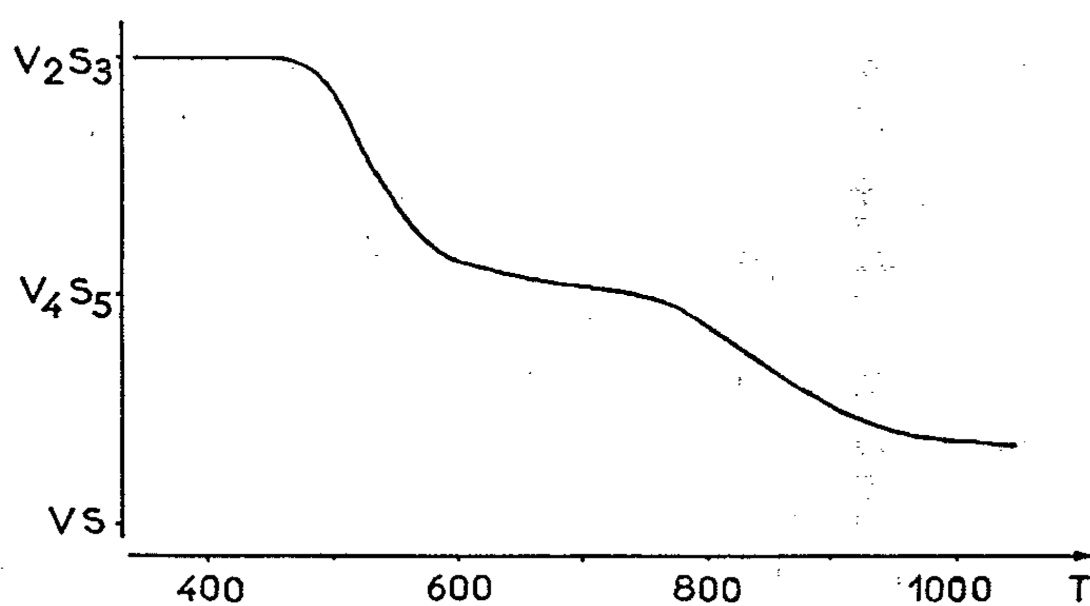


Fig. 2.

La courbe thermogravimétrique enregistrée lors d'une réduction de V_2S_3 par l'hydrogène, effectuée à une vitesse de chauffe de 80°/h est reproduite sur la figure 2. La réaction débute vers 450°C et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré : deux paliers se manifestent, le premier entre 600 et 720°C et le deuxième au-delà de 1000°C, les pertes respectives étant de 6,4 et de 12,8 %. Le composé formé à 600°C est une poudre noire qui

d'après l'analyse chimique est uniquement constituée de vanadium et de soufre : la composition du produit varie de $VS_{1,19}$ à $VS_{1,34}$ entre les températures de 720 et 600°C, le spectre de diffraction X restant inchangé.

D'autre part, un sulfure de formule $VS_{1,34}$ chauffé sous vide à 300°C, perd du soufre pour conduire à un composé stable qui admet d'après l'analyse chimique la formule $VS_{1,25}$: il s'agit de la phase V_4S_5 qui présente un spectre de diffraction X caractéristique.

Les phénomènes observés semblent plus compliqués : au voisinage de V_4S_5, il existerait une nouvelle phase plus riche en soufre voisine de V_3S_4. En effet, un examen détaillé des clichés de poudre fait apparaître une très légère différence entre les sulfures de composition $VS_{1,33}$ et $VS_{1,25}$. Si les intensités des raies sont rarement perturbées, leurs positions semblent indiquer des modifications structurales très légères mais non négligeables.

A partir de 720°C, la réduction de V_4S_5 s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et n'est complète qu'au-delà de 1000°C. Le produit obtenu est brun noir. L'analyse chimique portant sur le soufre et le vanadium donne les résultats : S, 41,0 %; V, 59,2 % soit $VS_{1,10}$. Un examen cristallographique montre que le spectre obtenu est identique à celui donné pour la phase VS ([1]) (structure hexagonale : $a = 3{,}35$ Å, $c = 5{,}796$ Å avec $c/a = 1{,}73$).

Le domaine d'existence de cette phase est assez étendu : à température constante de 1000°C la limite supérieure de la phase peut être fixée vers $VS_{1,16}$, la composition stœchiométrique s'obtient par réduction à 1100°C pendant un temps supérieur à 12 h.

La courbe thermogravimétrique enregistrée pour un programme de 80°/h et un vide de 5.10^{-2} mm de mercure ressemble à celle obtenue sous hydrogène. A la température de 500°C, V_2S_3 perd du soufre pour donner vers 650°C la phase V_4S_5 caractérisée par son spectre de diffraction X. Suivant la température, entre 650 et 750°C, cette phase présente les mêmes écarts à la stœchiométrie que lors de la réduction à l'hydrogène.

De 750 à 1000°C, une deuxième perte de soufre donne lentement la phase VS, présente à partir de la composition limite $VS_{1,16}$.

En conclusion : Sous un vide dynamique, la décomposition du tétrasulfure de vanadium VS_4 commence vers 300°C pour donner à 450°C la phase V_2S_3. Cependant, à 400°C le ralentissement dans la perte de soufre laisse supposer l'existence de V_3S_5. La réduction du sesquisulfure V_2S_3 par l'hydrogène conduit entre 600 et 720°C à la phase stable V_4S_5 dont les limites sont comprises entre $VS_{1,19}$ et $VS_{1,34}$. Une étude approfondie semble indiquer un dédoublement de cette phase au voisinage de la composition correspondant à V_3S_4. Au-delà de 1000°C la phase VS hexagonale se forme. Sous un vide dynamique de 5.10^{-2} mm de mercure l'évolution de V_2S_3 mène par perte de soufre à la phase V_4S_5 entre 650 et 750°C, puis à la phase VS obtenue au-dessus de 1000°C.

(*) Séance du 22 juin 1964.
(1) W. Klemm et Hoschek, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 60.
(2) W. Biltz et A. Köcher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 324.
(3) Loginov, *J. neorg. Khim.*, 5, 1960, p. 221.
(4) J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3602.
(5) A. Buisine et G. Tridot, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1383.

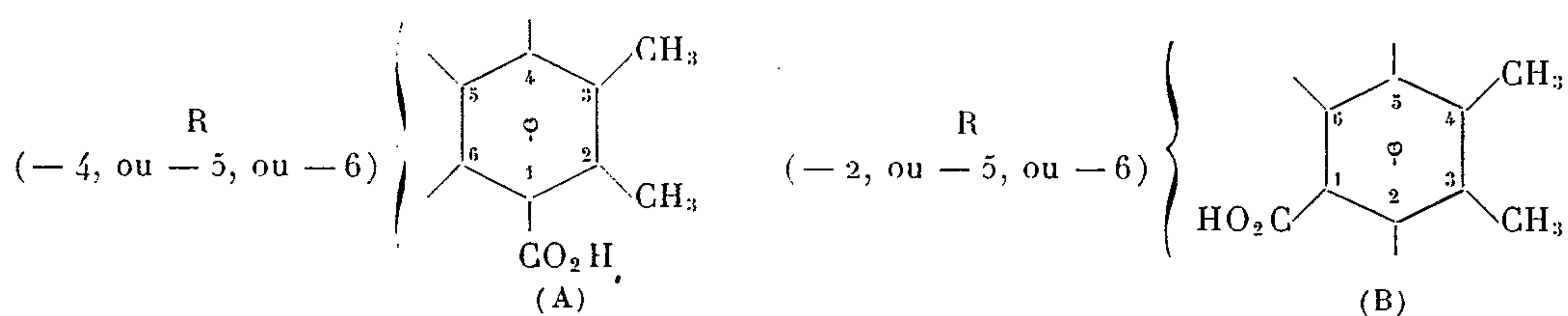
(Laboratoire de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration des acides diméthyl-2.3 et diméthyl-3.4 benzoïques. Séparation des isomères.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Désiré Raphalen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action d'une solution de nitrate de potassium dans l'acide sulfurique concentré sur les acides diméthyl-2.3 et diméthyl-3.4 benzoïques, on parvient à un mélange de composés mononitrés contenant, pour chaque acide de départ, les trois isomères possibles. Ceux-ci sont séparés par précipitation fractionnée à partir de leur solution dans la soude.

La transposition de Fries, appliquée aux acétates d'*o*-xylyle, conduit à des hydroxyacétophénones qui, après méthylation de l'hydroxyle, donnent par oxydation sélective du groupement acétyle, les acides méthoxylés correspondants ([1]), du type A ou B (dans lequel R = OCH_3).

Afin de vérifier la structure des composés obtenus, nous avons synthétisé ces corps par une autre voie, et, d'une façon générale, nous avons préparé des acides du type A ou B, dans lesquels R peut représenter des substituants divers. Nous avons d'abord synthétisé les acides dans lesquels R est le groupement NO_2.



L'acide diméthyl-2.3 benzoïque est obtenu par hydrolyse sulfurique du diméthyl-2.3 benzonitrile, lui-même obtenu à partir de la diméthyl-2.3 aniline. L'acide diméthyl-3.4 benzoïque est préparé par action de l'hypochlorite de sodium sur la diméthyl-3.4 acétophénone en milieu basique ([2]).

La nitration de chacun de ces acides est réalisée de la façon suivante : on dissout, sous agitation mécanique, 125 g d'acide dans 850 ml d'acide sulfurique concentré (d = 1,83); on dissout d'autre part 85 g de KNO_3 dans 420 ml de ce même acide; cette dernière solution, refroidie, est ajoutée goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, à la première solution; la température est maintenue au-dessous de 0°C; le temps nécessaire à l'addition est de 3 à 4 h. Le produit de la réaction est versé sur de la glace pilée; le mélange des acides nitrés précipités est filtré, lavé avec un peu d'eau froide, puis dissous dans environ 1,5 l d'eau portée à l'ébullition et additionnée de soude de telle façon à obtenir un pH légèrement basique.

Puis on procède à l'acidification de façon à libérer successivement les isomères; on utilise à cet effet de l'acide chlorhydrique normal qu'on ajoute par fractions de 30 à 40 ml. Pour les acides diméthyl-2.3 benzoïques, l'ordre de précipitation est le suivant (position du groupement NO_2) : 5, 4, 6, et pour les acides diméthyl-3.4 benzoïques : 5, 2, 6.

Dans le cas de l'acide diméthyl-2.3 benzoïque, on n'obtient pas directement tous les isomères nitrés purs par précipitation fractionnée : on sépare bien des fractions pures des composés NO_2-5 et NO_2-6, mais le NO_2-4 est obtenu mélangé avec les deux autres isomères, et la séparation ne peut être obtenue qu'après estérification du mélange; cette séparation est réalisée par cristallisation fractionnée des esters dans un mélange éther-éther de pétrole. On peut ensuite, aisément, libérer l'acide nitro-4 diméthyl-2.3 benzoïque par saponification.

Les acides sont recristallisés dans des mélanges hydroalcooliques.

Les rendements de la réaction, ainsi que les points de fusion, sont groupés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

	Acide diméthyl-2.3 benzoïque.			Acide diméthyl-3.4 benzoïque.		
	Point de fusion (°C).	Rendement (*) (%).	Point de fusion de l'ester méthylique (**).	Point de fusion (°C).	Rendement (*) (%).	Point de fusion de l'ester méthylique (**).
NO_2-2..........	–	–	–	206	40	114
NO_2-4..........	172	10	84	–	–	–
NO_2-5..........	193	40	74	199	15	62
NO_2-6..........	171	30	87	184	25	66

(*) Le rendement est calculé à partir de l'acide de départ, pour une même opération de nitration (le rendement global est de l'ordre de 80%).

(**) Le rendement en esters méthyliques, à partir des acides correspondants, est pratiquement quantitatif.

Les esters méthyliques ont été, pour cinq d'entre eux, préparés par chauffage des acides avec du méthanol sulfurique. Le dernier, le nitro-6 diméthyl-2.3 benzoate de méthyle, a été obtenu par action du sulfate neutre de méthyle sur une solution alcaline de l'acide correspondant.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) J. Vène, M. Kerfanto et D. Raphalen, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1813 et suiv.
(2) A. M. Van Arendonk et M. E. Cupery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3184.

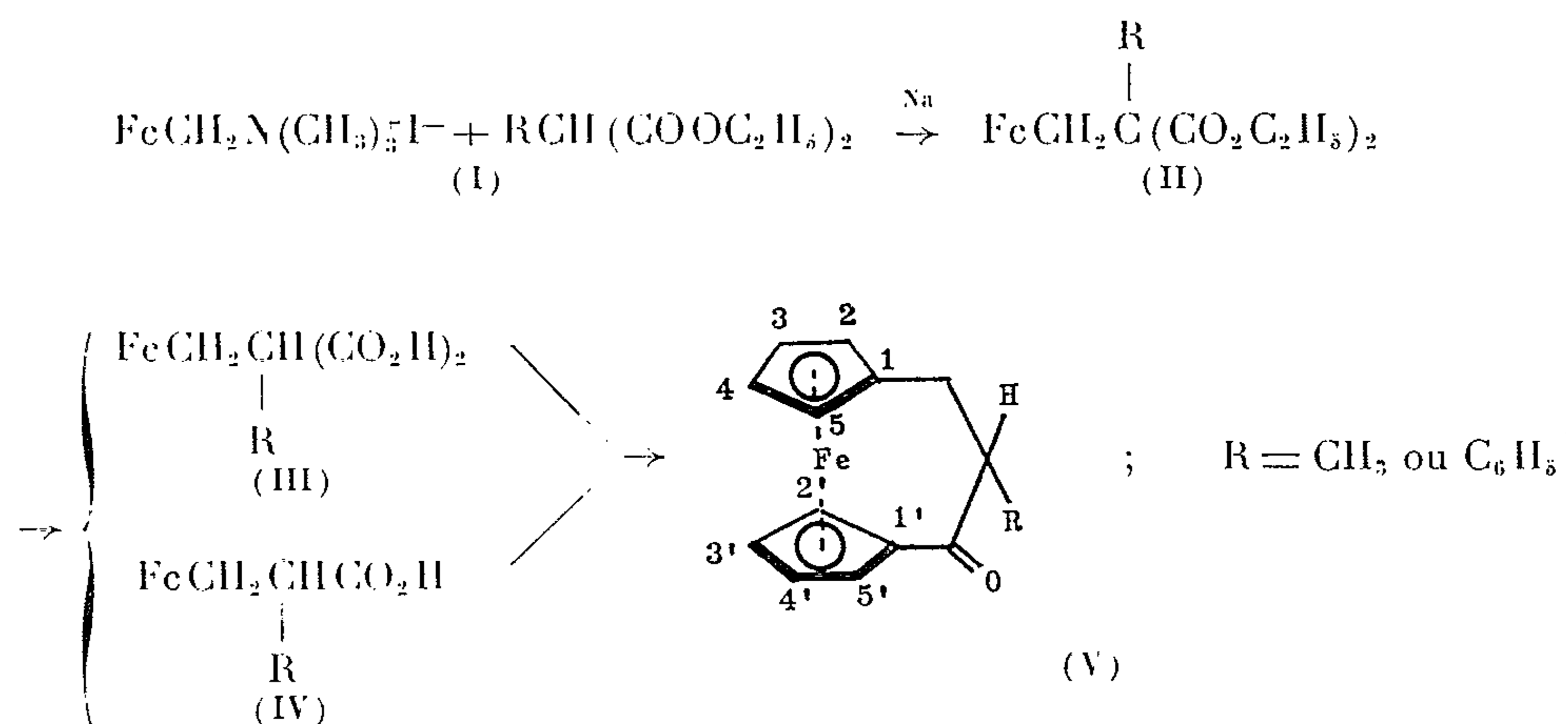
(Laboratoires de Chimie organique B et D de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones hétéropontées dérivées du ferrocène.* Note (*) de MM. **Bernard Gautheron** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation des acides β-ferrocényl-propioniques α-alcoylés. La cyclisation de ces dérivés conduit exclusivement aux cétones hétéropontées V. Étude critique des propriétés physicochimiques de ces composés.

On sait que la cyclisation d'un acide $Fe(CH_2)_nCO_2H$ donne exclusivement une cétone homopontée 1.2 pour $n = 3$ et une cétone hétéropontée 1.1′ pour $n = 2$. Par contre, il a été montré récemment que la cyclisation de l'acide $FcCH_2C(CH_3)_2CO_2H$ conduit concurremment aux deux cétones isomères 1.1′ et 1.2 (¹). Nous avons voulu rechercher si la concurrence de la cyclisation *homo* persisterait pour les acides ferrocénylpropioniques portant un seul substituant en α.

La voie d'accès aux acides β-ferrocényl α-alcoyl-propioniques utilise la condensation de l'iodure d'ammonium quaternaire (I) sur un malonate d'éthyle substitué. Le dérivé sodé est d'abord préparé dans le xylène et l'on ajoute l'iodure d'ammonium finement pulvérisé. Après traitement convenable, on chromatographie le produit de réaction sur alumine et l'on isole les diesters (II) : méthylferrocénylméthyl malonate d'éthyle (II, $R = CH_3$) ($C_{19}H_{24}O_4Fe$), F 62° et phénylferrocénylméthyl malonate d'éthyle (II, $R = C_6H_5$) ($C_{24}H_{26}O_4Fe$), F 81°. Pour $R = CH_3$, l'ester peut être saponifié en diacide : acide méthylferrocénylméthyl malonique (III, $R = CH_3$) ($C_{15}H_{16}O_4Fe$), $F_{déc}$ 198°, qui conduit par décarboxylation à l'acide β-ferrocényl α-méthyl propionique (IV, $R = CH_3$) ($C_{14}H_{16}O_2Fe$), F 112°. Pour $R = C_6H_5$, on obtient directement l'acide β-ferrocényl α-phényl propionique (IV, $R = C_6H_5$) ($C_{19}H_{18}O_2Fe$), F 98°.



Fc, *radical ferrocényl* : $C_5H_5FeC_5H_4$—

Les deux acides (IV), soumis à l'action de l'anhydride trifluoroacétique, conduisent finalement aux deux cétones respectives hétéropontées : [α-oxo β-méthyl triméthylène]-1.1′ ferrocène (V, R = CH_3) ($C_{14}H_{14}OFe$), F 102° et [α-oxo β-phényl triméthylène]-1.1′ ferrocène (V, R = C_6H_5) ($C_{19}H_{16}OFe$), F 186°.

Pour les deux cas considérés, l'analyse par chromatographie sur couche mince ne révèle aucun dérivé secondaire.

La structure hétéro des dérivés (V) est établie par l'étude critique de diverses données physicochimiques :

La détermination de la masse moléculaire exclut tout d'abord une structure « dimère » qui pourrait résulter d'une condensation intermoléculaire.

Les spectres infrarouges montrent que certaines bandes caractéristiques d'un squelette ferrocénique présentant un cycle cyclopentadiénique non substitué, sont absentes : la bande à 9 μ n'apparaît pas dans le dérivé méthylé et la bande à 10 μ est absente pour le dérivé phénylé.

D'autre part, le spectre ultraviolet des dérivés (V) ne présente pas d'absorption caractéristique au voisinage de 2 700 Å. Ce comportement traduit l'absence de conjugaison entre le carbonyle et le noyau cyclopentadiénique. La structure homopontée qui autorise la conjugaison entraînerait, par contre, une absorption nettement marquée dans cette région (1).

La discussion critique de nos résultats et de ceux de Rosenblum autorise les conclusions suivantes :

1° La cyclisation des acides $Fc(CH_2)_2CO_2H$ et $FcCH_2CHRCO_2H$ est exclusivement hétéroannulaire;

2° L'introduction d'un deuxième groupe méthyle en α entraîne, par contre, une concurrence entre la cyclisation homo et la cyclisation hétéro.

Ces résultats font apparaître une influence spécifique du groupe gem-dialcoylé. L'effet « gem-dialcoylé » est dû vraisemblablement à deux causes : *a*. existence d'une contrainte stérique qui diminue l'angle valentiel des deux liaisons libres du carbone et favorise la cyclisation homo, et *b*. existence d'interactions stériques entre l'un des groupes α-dialcoylés et les hydrogènes du cycle. La deuxième cause est probablement prépondérante, car les modèles moléculaires montrent nettement l'existence de ces interactions dans le dérivé disubstitué. Ces interactions disparaissent, par contre, pour le dérivé monosubstitué.

Nous avons enfin recherché des manifestations de l'inhibition de résonance du carbonyle dans l'équilibre électrochimique : $FcH \rightleftharpoons FcH^+$. Nous avions en effet montré ailleurs (2) que les $E_{1/2}$ polarographiques correspondants sont fortement déplacés vers les potentiels positifs par l'introduction des groupements à effet — M, tels que $COCH_3$. L'inhibition de résonance du CO devrait logiquement atténuer considérablement

cet effet. Les mesures polarographiques nous ont donné les résultats suivants ($E_{1/2}$ anodique, volts E. C. S.) :

	$FcCOCH_3$.	(V) (R = CH_3).	(V) (R = C_6H_5).	$FcCO(CH_2)_3$— (a).
$E_{1/2}$.	+0,51	+0,48	+0,48	+0,45

(a) *α-oxo tétraméthylène-1.2 ferrocène.*

L'effet attendu n'apparaît donc pas sur les cétones (V). On doit en conclure que, pour ce qui concerne les propriétés de l'atome de Fe, le phénomène d'inhibition de résonance est compensé par un effet de proximité du carbonyle dans les cétones (V).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish et V. Schlatter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 316.

(2) J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard et J. Komenda, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 857.

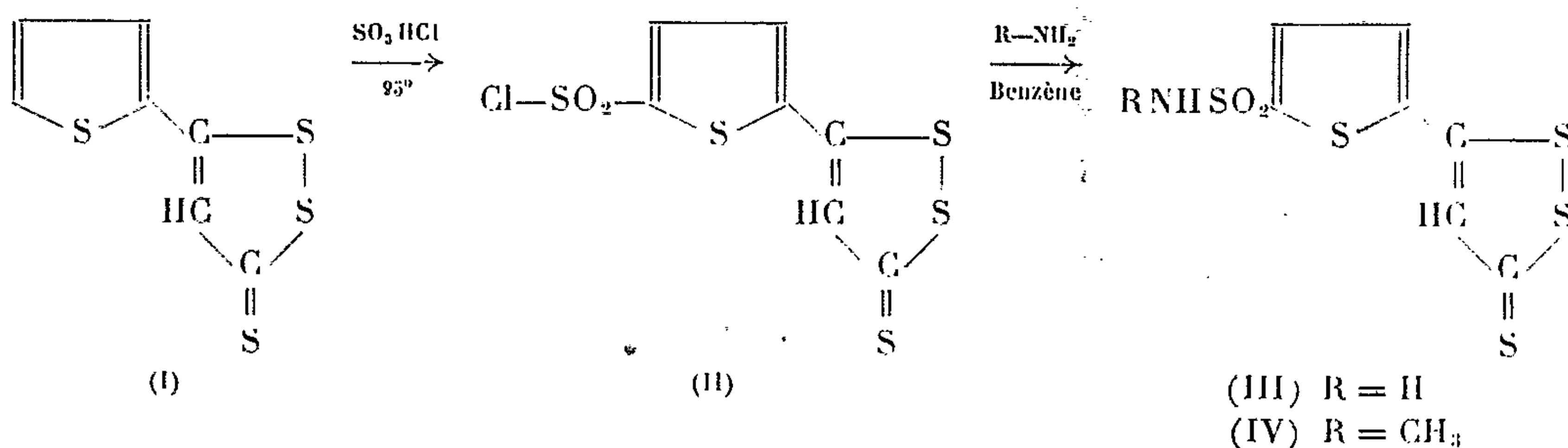
(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorosulfonylation de composés sulfurés polycycliques*. Note (*) de MM. **Jean Teste** et **Bernard Antoine**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action de la chlorhydrine sulfurique, on peut fixer facilement un groupement SO_2Cl sur le noyau thiophénique de la thiényl-2'.5 dithiole-1.2 thione-3. Le composé obtenu possède les propriétés habituelles des sulfochlorures et celles des dithiole-1.2 thiones-3. Les auteurs décrivent l'accès aux sulfonamides correspondants.

L'action de la chlorhydrine sulfurique sur le thiophène et sur nombre de ses dérivés de substitution est une réaction bien connue [(1), (2)]; elle conduit aux mono- et disulfochlorures. Il semble qu'on ait, par contre, très peu étudié jusqu'ici l'action de la chlorhydrine sulfurique sur des dithiole-1.2 thiones-3 comportant des substituants aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques : J. Schmitt et M. Suquet (3) décrivent cependant la chlorosulfonylation de la *p*-méthoxy-phényl-5 dithiole-1.2 thione-3; et le bon rendement de cette préparation montre que le cycle sulfuré résiste à l'action de la chlorhydrine sulfurique : la fonction thione, en particulier, n'est pas altérée. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant d'étudier la réaction de chlorosulfonylation des dithiole-1.2 thiones-3 comportant un substituant thiophénique, un certain nombre de ces composés étant décrits (4).

Les premiers résultats montrent que la présence du noyau dithiolethione désactive très nettement le noyau thiophénique vis-à-vis de la chlorhydrine sulfurique, car il est nécessaire de chauffer les réactifs jusqu'à 95° pour obtenir un mono-sulfo-chlorure au départ de la thiényl-2'.5 dithiole-1.2 thione-3 (I). Or, il est connu que de nombreux thiophènes monosubstitués réagissent très vivement sur la chlorhydrine sulfurique même au voisinage de 0° [(1), (2)]. Sans nul doute, sur le dérivé isolé, le SO_2Cl est fixé sur le noyau thiophénique, car l'éventualité de la chlorosulfonylation en 4, c'est-à-dire sur le noyau dithiolique, est à exclure : nous avons constaté, en effet que la méthyl-5 dithiole-1.2 thione-3 résistait à l'action de la chlorhydrine sulfurique dans les conditions où nous



avons opéré avec (I). Plus précisément, les propriétés connues du noyau thiophénique nous incitent à penser que la substitution a eu lieu en 5′ plutôt qu'en 4′.

Le sulfochlorure (I) a été transformé, par une méthode classique, en sulfonamides.

Les données des spectres infrarouges sont en accord avec les formules proposées ci-dessus. Une étude complémentaire par d'autres moyens physiques et par des méthodes chimiques, est en cours, ainsi que la généralisation de ces réactions à d'autres dithiole-thiones de la série.

Partie expérimentale. — *Thiényl-2′.5 dithiole-1.2 thione-3* (I). — Transposant la méthode décrite par J. Vialle et A. Thuillier en série benzénique ([5]), nous avons préparé (I) par action de CS_2 sur l'acétyl-2 thiophène, suivie de l'action de P_4S_{10} sur la thiényl-2 dimercaptopropénone obtenue. Cristaux rouge grenat F 130° (Kofler). Litt. ([1]) F 130° (Maquenne).

Chlorosulfonyl-5′ thiényl-2′.5 dithiole-1.2 thione-3 (II). — 25,6 g de (I) (0,119 mol) sont ajoutés peu à peu, en agitant énergiquement, à 230 g (1,974 mol) de chlorhydrine sulfurique technique Prolabo maintenus entre 20 et 25°. De l'acide chlorhydrique se dégage, tandis que la dithiole-thione se dissout presque instantanément dans la chlorhydrine en donnant une solution vert foncé. On porte ensuite progressivement la température du mélange jusqu'à 95° (temps de montée : 15 mn), on maintient cette température pendant encore 15 mn. A ce moment le dégagement d'acide chlorhydrique a pratiquement cessé. On refroidit, coule sur un mélange glace-eau et laisse reposer 12 h.

Le précipité rouge très fin est essoré, lavé à l'eau jusqu'à plus de coloration du filtrat, et extrait encore humide par le benzène bouillant, au bain-marie; on filtre, chasse l'eau par distillation du benzène au bain-marie : la concentration de cette solution a donné 22,8 g de sulfochlorure (II) brut, poudre microcristalline rouge très foncé F 129° (Kofler). Rdt 61 % environ de la théorie. Par recristallisations successives dans l'acétone, puis le chloroforme, on obtient des cristaux rouges F 140° (Kofler) inchangé par nouvelles cristallisations. Ce composé donne, avec $SCNNH_4$ dans l'éthanol à l'ébullition, un précipité jaune caractéristique des sulfochlorures ([6]).

Analyse : $C_7H_3O_2S_5Cl$, calculé %, C 26,70; H 0,96; S 50,91; Cl 11,26; trouvé %, C 26,90-26,92; H 1,02-0,97; S 50,74-50,87; Cl 11,14-11,06.

Sulfonamido-5′ thiényl-2′.5 dithiole-1.2 thione-3 (III). — Dans une solution de 2 g (6,3 millimole) de sulfochlorure (II) dans 100 ml de benzène sec, on fait passer un courant de NH_3 sec pendant 30 mn. Le précipité rouge clair obtenu est essoré, lavé par le benzène puis extrait à l'acétone bouillant. On filtre le chlorure d'ammonium et concentre : on obtient 1,8 g de cristaux rouges de sulfonamide (III) brut F 186° (Kofler). Par recristallisation dans le mélange acétone-méthanol, on obtient de belles paillettes

d'un rouge orangé, F 190-191° (Kofler) inchangé par nouvelle cristallisation : Rdt 83 % de la théorie par rapport au sulfochlorure.

Analyse : $C_7H_5O_2NS_5$, calculé %, C 28,46; H 1,70; S 54,26; N 4,74; trouvé %, C 28,62-28,62; H 1,87-1,78; S 54,16-53,84; N 4,74-4,72.

Ce composé est pratiquement insoluble dans l'eau, mais faiblement soluble dans une solution aqueuse de soude à 10 %. L'acétone et surtout le tétrahydrofuranne le dissolvent à froid, mais il est très peu soluble dans les autres solvants organiques. Il donne en solution acétonique un précipité immédiat avec $HgCl_2$: ce précipité jaune clair est soluble dans la soude aqueuse à 20 % (coloration brun rouge virant rapidement au noir).

N-méthyl-sulfonamido-5′ thiényl-2′.5 dithiole-1.2 thione-3 (IV). — On verse 1 g de sulfochlorure (II) dans 7 g de solution benzénique à 10 % de monométhylamine, et chauffe 10 mn à 60°. On concentre sous vide au bain-marie bouillant, reprend le produit de la réaction par le méthanol et essore. Le solide rouge obtenu est cristallisé dans le mélange benzène-méthanol. On obtient des paillettes rouge clair de (IV) F 170° (Kofler), inchangé par nouvelle cristallisation.

Analyse : $C_8H_7O_2NS_5$, calculé %, C 31,05; H 2,28; N 4,53; S 51,80; trouvé %, C 31,16-31,18; H 2,24-2,13; N 4,61-4,59; S 51,58-51,82.

Essai témoin avec la méthyl-5 dithiole-1.2 thione-3 (V). — (V) a été préparé d'après L. Legrand [7], avec quelques modifications de mode opératoire. Aiguilles brun clair F 33° (tube capillaire) après cristallisation dans l'éthanol à 95° (litt. F 33°).

2,8 g de ce composé (V) ont été traités par 26 g de chlorhydrine sulfurique exactement selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour (I). Après coulage dans le mélange glace-eau, on a séparé un solide qui a été extrait au chloroforme. On lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, puis concentre la solution chloroformique, de laquelle on a récupéré 2,3 g de (V).

Le résidu de l'extraction chloroformique (0,6 g) est une poudre noire difficilement fusible, qui est probablement constituée par des produits de dégradation de la dithiole-thione.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) H. D. Hartough, *Thiophene and its derivatives*, Interscience Publishers Inc. New York, 1952, p. 418-427.
(2) A. Buzas et J. Teste, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 793-803.
(3) J. Schmitt et M. Suquet, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 84.
(4) J. Teste et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 492.
(5) J. Vialle et A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1398.
(6) E. H. Huntress et F. H. Carten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 512.
(7) L. Legrand, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 328.

(Laboratoire de Synthèse organique, Collège Scientifique Universitaire de Brest.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la préparation des aldéhydes dérivés du camphre et du norcamphre par condensation magnésienne, suivie de déshydratation.* Note (*) de MM. **Marcel de Botton** et **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

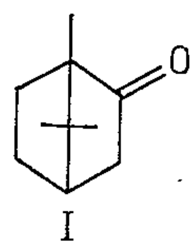
On applique à deux cétones cycliques possédant un « pont », la méthode de synthèse d'aldéhydes précédemment mise au point sur des cétones cyclaniques [(1), (2)]. Alors que pour le camphre, la réaction magnésienne ne permet pas d'obtenir le monoéther de glycol correspondant, cette condensation s'effectue dans de bonnes conditions avec le norcamphre; par déshydratation, l'aldéhyde norbornane-2 carbonique (V) est atteint avec de bons rendements, mais se transforme en acide par autoxydation.

Afin de préparer l'aldéhyde bornane-2 carbonique [(3), (4)] (obtenu jusqu'ici avec des rendements médiocres), nous avons appliqué au camphre la méthode que nous avons déjà utilisée sur diverses cyclohexanones méthylées [(5), (6)]. Un échantillon de camphre (I) naturel F 179°, $[\alpha]_{578}+48°,1$ (éthanol, $c=5\ \%$), a été soumis à l'action du magnésium et de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle en solution dans le tétrahydrofuranne.

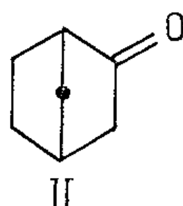
Deux techniques différentes ont été appliquées : soit le procédé habituel, par action simultanée du camphre et de l'éther chlorométhyl-éthylique $ClCH_2—O—C_2H_5$ sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne vers — 5°, soit par préparation préalable du magnésien de l'éther chlorométhyl-éthylique à — 30 ou — 40° dans le tétrahydrofuranne (7), puis action de celui-ci sur la cétone considérée à — 30° environ (8) et décomposition alcaline (à l'aide du mélange $ClNH_4 + NH_4OH$).

Quelles que soient les conditions de la réaction, on retrouve la cétone de départ. L'encombrement stérique dû au « pont » gem-diméthyle est à l'origine du comportement négatif du camphre que les réactifs de Grignard énolisent partiellement, à défaut d'addition sur le carbonyle [(9), (10)].

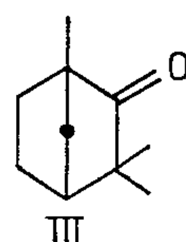
Ces expériences ont été reprises avec des résultats positifs sur des cétones dont le « pont » ne comporte plus de gem-diméthyle : le norcamphre (II) et la fenchone (III) [(11), (12)].



I

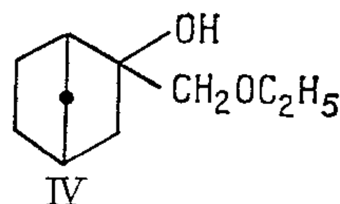


II



III

Le norcamphre racémique F 93-94° donne par le procédé habituel un monoéther de glycol (IV) avec un rendement de 76 %.



IV

En l'absence d'encombrement stérique, l'attaque du groupe carbonyle s'effectue donc normalement et prend le pas sur le phénomène d'énolisation. La réaction est vive et nécessite un refroidissement approprié de façon à être conduite entre — 10 et — 5°.

On constate que le rendement est égal et même légèrement supérieur à celui qui est obtenu (70-75 %) dans les mêmes conditions avec la cyclohexanone [(1), (6)].

Les constantes du monoéther de glycol (odeur particulièrement tenace et nauséabonde) sont : $É_{13}$ 98,5-99°; n_D^{20} 1,4698; d_{22}^{22} 1,0294; analyse : $C_{10}H_{18}O_2$, calculé %, C 70,54; H 10,66; trouvé %, C 70,85; H 10,29; infrarouge : bande hydroxyle à 3 420 cm^{-1}, disparition totale de la bande C = O et large bande forte vers 1100 cm^{-1} pour la liaison éther-oxyde.

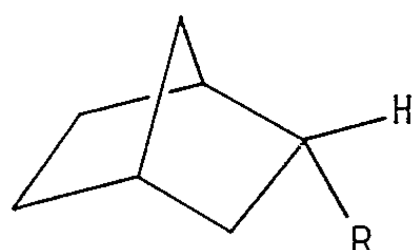
La déshydratation de ce composé s'effectue sous atmosphère d'azote, par chauffage à reflux pendant seulement 15 mn avec une fois et demie son poids d'acide formique à 98 %, sans solvant. L'aldéhyde est obtenu sans nécessité d'hydrolyse acide, avec un rendement de 90 à 95 % (un chauffage plus long provoque une importante formation de polymère F 212°; le rendement n'est plus que de 60 % pour 3 h de chauffage). L'aldéhyde norbornane-2 carbonique (ou aldéhyde bicyclo-[2.2.1] heptane-2 carbonique) (V) présente les constantes suivantes : $É_{10}$ 58,5-59°; n_D^{20} 1,4753; d_{22}^{22} 1,008; analyse : $C_8H_{12}O$, calculé %, C 77,37; H 9,74; trouvé %, C 77,31; H 9,73; infrarouge : bande carbonyle à 1720 cm^{-1} et C—H aldéhydique à 2 675 cm^{-1}; dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune orangé) : F 152° (13) (éthanol); analyse : $C_{14}H_{16}O_4N_4$, calculé %, N 18,41; trouvé %, N 18,22. Ces résultats sont conformes à la littérature [(14), (15), (16)].

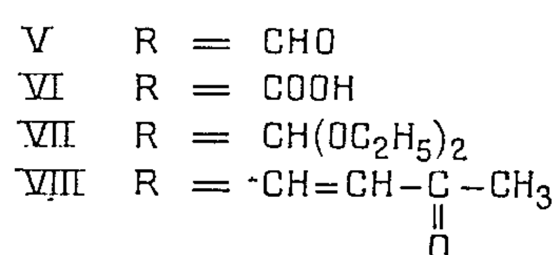
Le produit (odeur d'amande), bien que distillé et conservé à la glacière sous azote, s'oxyde très rapidement cependant, et cette oxydation peut être aisément suivie par l'évolution croissante de l'indice de réfraction ou le spectre dans l'infrarouge; elle aboutit à un acide, $É_{10}$ 125-128°, d'odeur semblable à celle de l'aldéhyde : l'acide norbornane-2 carboxylique (VI), cristaux blancs, F 63° (éther de pétrole); analyse : $C_8H_{12}O_2$, calculé %, C 68,54; H 8,63; trouvé %, C 68,71; H 8,73; infrarouge (dans le nujol ou en solution à 10 % dans $CHCl_3$) : bande carbonyle abaissée à 1695 cm^{-1}, de plus une bande de l'aldéhyde à 1412 cm^{-1} disparaît au profit d'une nouvelle bande à 1388 cm^{-1}. Le point de fusion de 63° qui est plus proche de ceux donnés par la littérature [(17) à (22)] pour l'isomère « endo » (62 à 69°) que de ceux attribués à la forme « exo » (48 à 58,5°), ne permet pas néanmoins de conclure à une stéréospécificité totale de la réaction de formation de l'aldéhyde.

En parallèle, indiquons que l'aldéhyde dérivé du camphre (aldéhyde bornane-2 carbonique) s'oxyde très rapidement en acide bornane-2 carboxylique [(3), (4)].

La fonction aldéhydique peut être protégée en transformant, dès son obtention, le produit en acétal (VII) (par l'orthoformiate d'éthyle, Rdt 71 %) : $É_{12}$ 70°; $n_D^{23,5}$ 1,4542; analyse : $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,38; H 10,88; infrarouge : bandes éther-oxyde à 1120 et 1060 cm^{-1}.

La condensation de cet aldéhyde, partiellement oxydé, sur l'acétone ([5]) a donné le produit attendu, c'est-à-dire un composé à chaîne latérale éthylénique et cétonique conjuguée $—CH=CH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$: la (norbornyl-2')-1 butène-1 one-3 ou (bicyclo-[2.2.1] heptane-2')-1 butène-1 one-3 (VIII) (odeur fruitée) : $É_{18}$ 118-121°; n_D^{19} 1,5048; analyse : $C_{11}H_{16}O$, calculé %, C 80,44; H 9,83; trouvé %, C 80,88; H 9,61; infrarouge : bande C=O conjugué à 1665 cm^{-1} et bande de double liaison C=C à 1610 cm^{-1}; dinitro-2.4 phénylhydrazone (rouge) :F 149, 5-150° (éthanol); analyse : $C_{17}H_{20}O_4N_4$, calculé %, N 16,27; trouvé %, N 15,82.





En conclusion, l'étude de la condensation magnésienne sur des cétones cycliques « pontées » (cycle hexagonal apparenté à la forme « bateau ») : le camphre et le norcamphre, ne nous a permis d'atteindre le monoéther de glycol que dans le second cas, et avec un rendement comparable à celui qui a été obtenu pour le composé correspondant monocyclique (forme « chaise ») : la cyclohexanone. Le « pont » méthylène n'intervient donc pas pour diminuer ce rendement. Lorsque le groupement gem-diméthyle se trouve situé sur le « pont » (cas du camphre), l'encombrement stérique de la molécule est tel que la condensation magnésienne ne peut pas s'effectuer.

La déshydratation du monoéther de glycol du norcamphre a conduit avec un excellent rendement à un aldéhyde, facilement oxydable, à partir duquel l'acétal et le composé de condensation avec l'acétone ont été préparés.

Dans une autre Note, nous étudions les résultats obtenus dans cette réaction avec la fenchone afin, d'une part de préparer l'aldéhyde correspondant, et aussi de déterminer l'influence dans l'empêchement stérique des groupements méthyles situés en α de la fonction carbonyle sur une cétone à « pont » méthylène.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 459.

(2) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996.

(3) J. HOUBEN et H. DOESCHER, *Berichte*, 40, 1907, p. 4577; 43, 1910, p. 3436.

(4) L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1, 1918, p. 122.

(5) M. de Botton, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2186.

(6) M. de Botton, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2866.

(7) H. Normant et B. Castro, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115, et travaux non publiés.

(8) Le magnésien de l'éther chlorométhyl-éthylique se décompose partiellement dès que l'on opère au-dessus de — 5° (7).

(9) M. Bredt-Savelsberg, *J. prakt. Chem.*, 107, 1924, p. 65.

(10) P. Maelkoenen, *Ann. Acad. Sc. Fennicae*, série A II, 128, 1964, p. 1.

(11) L'étude sur la fenchone fait l'objet d'une autre note à paraître.

(12) Remarquons dans l'infrarouge la fréquence relativement élevée de la bande carbonyle de ces trois cétones, respectivement à 1740 cm^{-1} [(I) et (II)] et 1735 cm^{-1} (III) : en effet, l'un des deux cycles formés par la présence du « pont » est une cyclopentanone.

(13) Tous les points de fusion ont été pris au microscope à platine chauffante.

(14) O. Diels et K. Alder, *Annalen*, 460, 1928, p. 98, 119 et 120.

(15) N. D. Zelinsky, B. A. Kazansky et A. F. Plate, *Berichte.*, 66, 1933, p. 1415.

(16) H. Kwart et G. Null, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2765.

(17) K. Alder et coll., *Annalen*, 460, 1928, p. 98, 117 et 118; 514, 1934, p. 197 et 211; 525, 1936, p. 183 et 209; 543, 1940, p. 1; 613, 1958, p. 6; *Berichte*, 91, 1958, p. 1516.

(18) H. Kwart et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4072.

(19) W. R. Boehme, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4740.

(20) J. A. Berson et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4083; 81, 1959, p. 4088.

(21) G. Luciani, F. Montanari et M. Tramontini, *Gazz. chim. ital.*, 90, 1960, p. 731 et 735.

(22) K. D. Gundermann et H. Schulze, *Berichte*, 94, 1961, p. 3254.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des époxy-éthers dérivés d'aldéhydes.* Note (*) de M. **François Druesne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les époxy-éthers dérivés d'aldéhydes, ramifiés ou non, donnent avec les organomagnésiens des monoéthers d'α-glycols correspondant à une isomérisation préalable en alcoxycétones. C'est vrai même avec R_2Mg. L'acétolyse fournit des acétoxyaldéhydes.

On sait que les aldéhydes α-halogénés permettent d'obtenir aisément les époxy-éthers (I) et (I') [1]. Ces composés ont tendance à se transformer par ouverture du cycle époxydique. Ainsi on a montré que la transposition en alcoxy-cétones (II) et (II') se produit sous l'influence d'acides de Lewis, tels que $MgBr_2$ [2]. Pour préciser ce type de transformations, nous avons entrepris l'étude de deux réactions, l'action des organomagnésiens et l'acétolyse.

Action des organomagnésiens. — Nous avons fait agir un réactif de Grignard sur deux époxy-éthers, ramifié (I) et normal (I'). On devait se demander si le bromure de magnésium contenu dans le réactif provoquerait l'isomérisation plus rapidement que l'addition de l'alcoyle. Dans l'affirmative l'alcoyle se fixerait non pas sur l'époxyde, comme l'a observé Stevens [3] dans le cas des époxy-éthers dérivés des cétones benzéniques, mais sur la cétone de transposition. On devait alors obtenir l'alcoyl-2 alcoxy-3 butanol-2 (III) ou l'alcoyl-2 alcoxy-1 butanol-2 (III').

L'expérience a effectivement fourni, dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'exemple isobutyrique, le méthoxy-2 méthyl-3 pentanol-3 [(III) avec $R = C_2H_5$] et non le méthoxy-3 méthyl-2 pentanol-2 [(IV), avec $R = C_2H_5$] qu'on attendrait. Aucun de ces deux alcools n'avait été décrit. La structure du produit obtenu a été démontrée par deux transformations. L'oxydation chromique donne la méthyl-éthyl-cétone. La déshydratation aboutirait à un éther énolique, dont l'hydrolyse facile fournit la méthyl-3 pentanone-2.

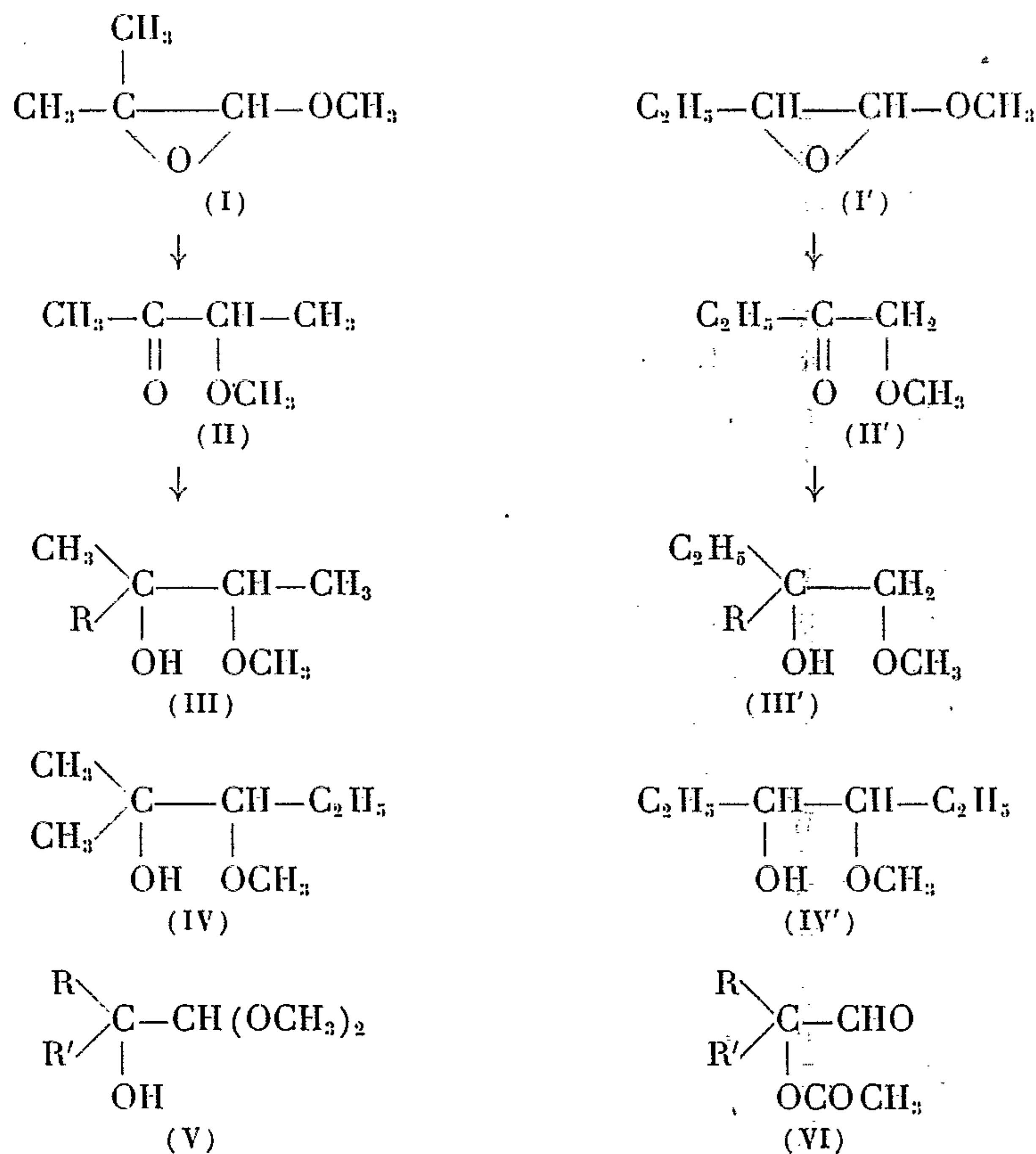
Avec l'isomère normal (I') on a obtenu non pas le méthoxy-3 hexanol-4 (IV'), qu'aurait donné l'attaque directe, mais le méthoxy-1 éthyl-2 butanol-2 (III'). Ce dernier était connu [4].

Un organomagnésien symétrique, dépourvu de $MgBr_2$, pouvait donner un résultat différent. L'expérience a été faite par le diéthylmagnésium utilisé en solution dans le mélange éther-dioxanne. On trouve, dans les deux exemples, le même produit que par la solution de Grignard. Il faut en conclure que le diéthylmagnésium est également capable d'agir comme acide de Lewis et de provoquer l'isomérisation en cétone d'un époxyde fragile. Une observation analogue avait été déjà faite [5], alors qu'avec les époxydes simples, l'attaque d'un magnésien symétrique est toujours directe, sans isomérisation préalable [6].

Acétolyse. — On sait que les époxy-éthers additionnent facilement le méthanol pour fournir les hydroxy-acétals (V) par ouverture de l'époxyde du côté primaire. On pouvait imaginer une réaction semblable de l'acide acétique, formant un dérivé hydroxylé analogue. En fait, on obtient par une réaction rapide à froid et exothermique, les acétoxy-aldéhydes (VI) (avec $R = R' = CH_3$ ou $R = C_2H_5$, $R' = H$), qui sont bien connus ([7]). Ils ont été identifiés par leurs analyses et données physiques, leurs spectres ultraviolet et infrarouge, leurs dinitrophénylhydrazones.

Pour interpréter cette réaction, on pourrait imaginer une ouverture de l'époxyde du côté du deuxième atome de carbone, ce qui serait une hypothèse arbitraire. Nous admettons plutôt une rupture normale, avec formation primaire de $RR'C(OH)—CH(OCH_3)(OCOCH_3)$, suivie de la migration du groupe acétyle sur l'hydroxyle voisin, comme il est classique de l'observer dans les esters du glycérol et de certains glycols.

L'attaque des mêmes époxydes par l'anion acétate conduit exactement au même résultat que la solvolyse dans l'exemple ramifié [(I), (VI)]. Dans l'exemple normal, l'acétoxyaldéhyde correspondant est isomérisé en acétoxycétone sous l'influence de l'acétate de sodium, comme l'a montré Riehl ([7]). On isole effectivement l'acétoxy-1 butanone-2. Au total, nous devons admettre dans tous les cas la rupture de l'époxyde du côté du substituant méthoxy.



Préparation des méthoxy alcools. — On ajoute 0,25 moles d'époxyéther dans 50 ml d'éther à la quantité équivalente de magnésien dans 100 ml. La réaction provoque rapidement l'ébullition de l'éther dans les deux cas. On achève par 1 h de reflux, et l'on hydrolyse en présence de NH_4Cl. Le monoéther de glycol a été obtenu avec des rendements de 45 % pour (III) et de 50 % pour (III') dans le cas du réactif de Grignard, et de 80 et 70 % respectivement avec $(C_2H_5)_2Mg$.

Constantes de (III) : É 149°; benzoate, F 83°; spectre infrarouge : 3 575 cm^{-1}.

Constantes de (III') : É 159°; benzoate, F 125°; spectre infrarouge : 3 568 cm^{-1}.

(Bibliographie É 157-158°).

L'oxydation de (III) a été réalisée par une solution acétique de CrO_3 à 30 %, à froid entre 0 et 5°. La méthyléthylcétone obtenue bout à 80°. Sa DNPH fond à 111° (bibliographie : 80 et 114-115°). La déshydratation a été obtenue par chauffage avec l'acide oxalique anhydre, suivi d'hydrolyse. La méthyl-3 pentanone-2 a été identifiée par son analyse, son spectre infrarouge : 1720 cm^{-1}; son point d'ébullition É 114-116°; sa DNPH fond à 73°.

Acétoxyaldéhydes. — 20 g d'époxy-éther sont dissous dans 100 ml d'acide acétique. Il se produit un fort échauffement. L'acétoxyaldéhyde est obtenu avec un rendement de 62 % pour (I) et de 20 % pour (I'). Les deux ont été identifiés par leurs données physiques à des échantillons déjà connus ([7]).

La même expérience, en présence de 3 g d'acétate de sodium, a donné le même produit pour (I) (Rdt 48 %). Avec (I'), on a obtenu l'acétoxycétone, identifiée de la même façon (Rdt 36 %).

(*) Séance du 22 juin 1964.

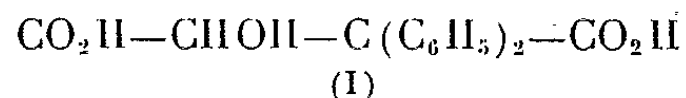
([1]) C. L. Stevens, E. Farkas et B. T. Gillis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2695; C. L. Stevens et B. T. Gillis, *Ibid.*, 79, 1957, p. 3448.
([2]) A. Kirrmann et F. Druesne, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1098.
([3]) C. L. Stevens et W. H. Holland, *J. Org. chem.*, 23, 1958, p. 781.
([4]) C. Palomaa, *Chem. Zbl.*, 1, 1918, p. 1145.
([5]) A. Abraham, *Thèse d'État*, Paris, 1960.
([6]) Huston, *J. Org. chem.*, 24, 1959, p. 1178.
([7]) J. J. Riehl, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide β, β-diphénylmalique et de ses dérivés.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur**, **Yvon Olivier** et **Claude Bobin**, présentée par M. Marcel Delépine.

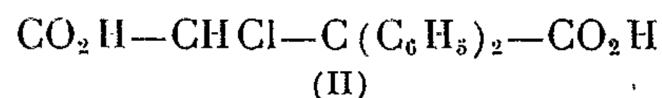
La synthèse de l'acide β, β-diphénylmalique a été réalisée au départ de diphénylacétonitrile ou de diphénylacétate d'éthyle, sodés en milieu benzénique par $NaNH_2$ ou NaH, puis condensés avec le chlorure d'éthoxalyle. Les produits diphénylcétosuccíniques obtenus sont ensuite réduits par Al/Hg et hydrolysés finalement, en milieu chlorhydrique concentré, en acide diphénylmalique. Celui-ci, dont on a préparé plusieurs dérivés (diesters, esters-acides, imides), est instable en milieu alcalin.

A notre connaissance, trois acides maliques β, β-disubstitués seulement ont été signalés jusqu'à présent : les acides β, β-diméthyl-, β-méthyl β-éthyl- et β, β-diéthylmaliques [(1), (2), (3)]. Il était donc intéressant d'essayer d'obtenir les homologues supérieurs de ces composés, notamment les homologues diarylés, et de tenter ainsi la préparation de l'acide β, β-diphényl malique non encore connu :



$$CO_2H-CHOH-C(C_6H_5)_2-CO_2H$$
(I)

Dans des travaux antérieurs, deux d'entre nous [(4), (5)] avaient donné une technique de préparation de l'acide α, α-diphényl α′-chlorosuccinique :

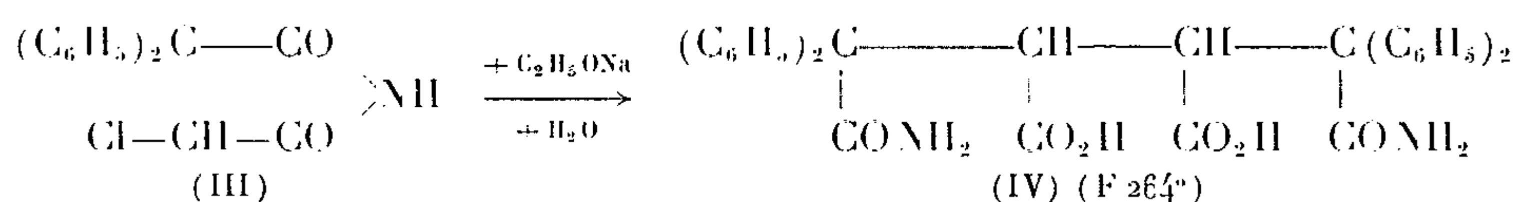


$$CO_2H-CHCl-C(C_6H_5)_2-CO_2H$$
(II)

et de plusieurs de ses dérivés et l'on pouvait penser que l'hydrolyse alcaline de divers composés de ce type pouvait conduire au but cherché. Malheureusement, il s'est avéré que toutes les tentatives en ce sens, menées dans les conditions les plus variées, aboutissaient inéluctablement à une rupture de la molécule de départ avec formation notamment d'acide diphénylacétique ou de ses dérivés, rupture due vraisemblablement à l'instabilité, en milieu tant soit peu alcalin, des dérivés β, β-diphénylmaliques qu'on cherchait à obtenir.

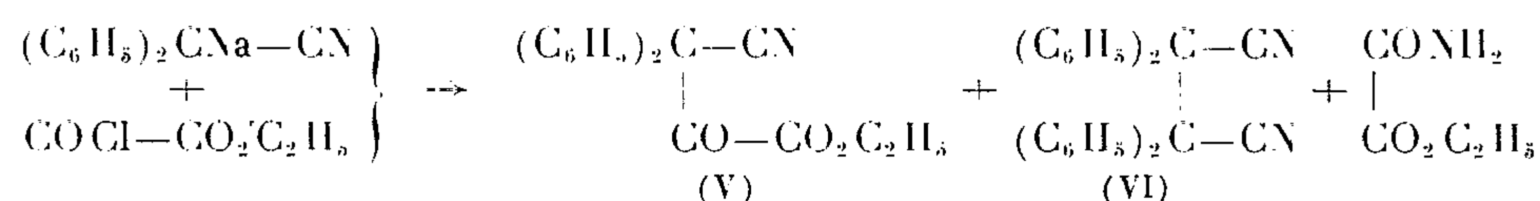
Un essai pourtant nous avait donné quelque espoir. Il consistait à traiter par de l'éthylate de sodium en présence de très peu d'eau l'imide α, α-diphényl α′-chlorosuccinique (III), ce qui conduisait à un produit de F264° semblant répondre très sensiblement à la composition d'une imide diphénylmalique. En fait, l'étude des propriétés de la substance obtenue nous a montré qu'il y avait, sans doute, duplication suivant une condensation de type Würtz et obtention d'un composé de structure (IV) (ou analogue car la position respective des groupes CO_2H et $CONH_2$ peut prêter à

discussion) et dont la composition centésimale, $C_{32}H_{28}O_6N_2$ est sensiblement la même que celle de l'imide diphénylmalique attendue :

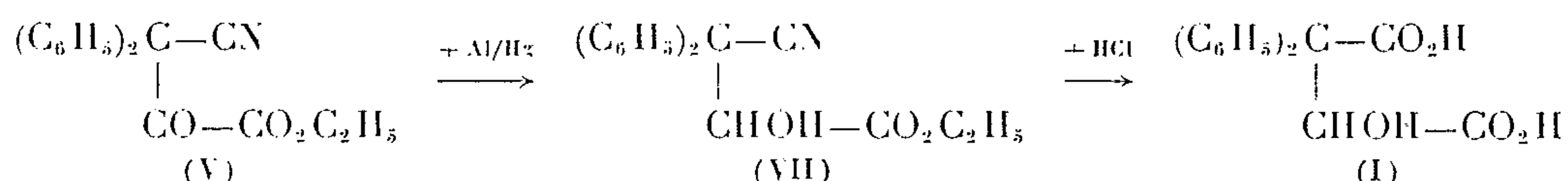


Devant cet insuccès, nous avons cherché à éviter, dans nos essais, à quelque moment que ce soit, d'avoir recours à une hydrolyse alcaline et nous sommes finalement parvenus au but cherché en synthétisant d'abord des composés diphénylcétosucciniques, puis en hydrogénant ceux-ci en milieu strictement neutre par l'amalgame d'aluminium et en terminant par une hydrolyse fortement acide.

Une première technique a d'abord été mise au point. Elle consiste à soder le diphénylacétonitrile, soit par l'amidure, soit par l'hydrure de sodium au sein du benzène, et à le condenser ensuite avec le chlorure d'éthoxalyle. Mais le rendement de la condensation est loin d'être satisfaisant, surtout avec $NaNH_2$ qui semble favoriser la production de dinitrile tétraphénylsuccinique et d'ester oxamidé suivant :

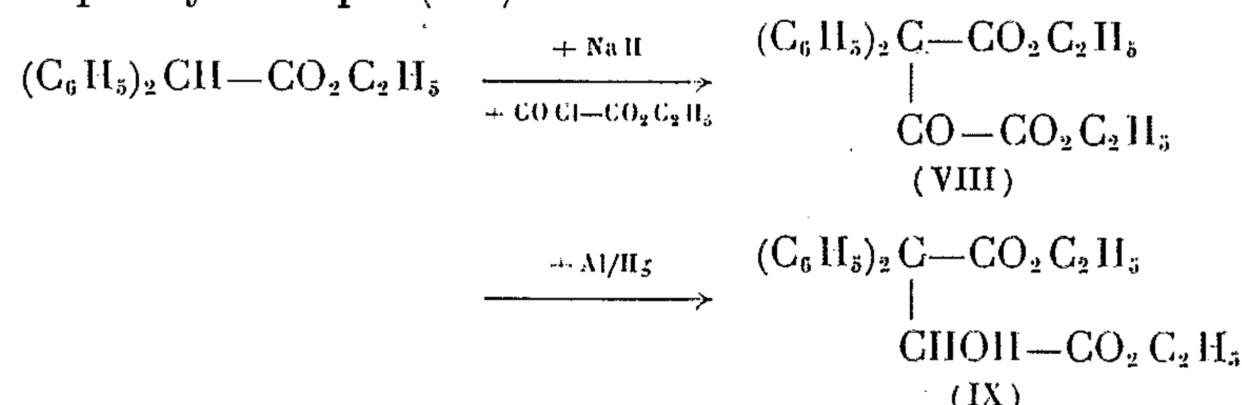


En utilisant NaH au lieu de $NaNH_2$, on évite la formation d'une grande partie du dinitrile (VI); mais le rendement n'est sensiblement pas amélioré car une grande partie du diphénylacétonitrile de départ est alors récupéré. Quoi qu'il en soit le nitrile-ester diphénylcétosuccinique (V) obtenu peut être aisément réduit par l'amalgame d'aluminium en nitrile-ester diphénylmalique (VII) avec un rendement de 60 % et l'hydrolyse de ce dernier par chauffage durant 6 h avec HCl concentré conduit à l'acide β, β-diphénylmalique (I) cherché suivant :



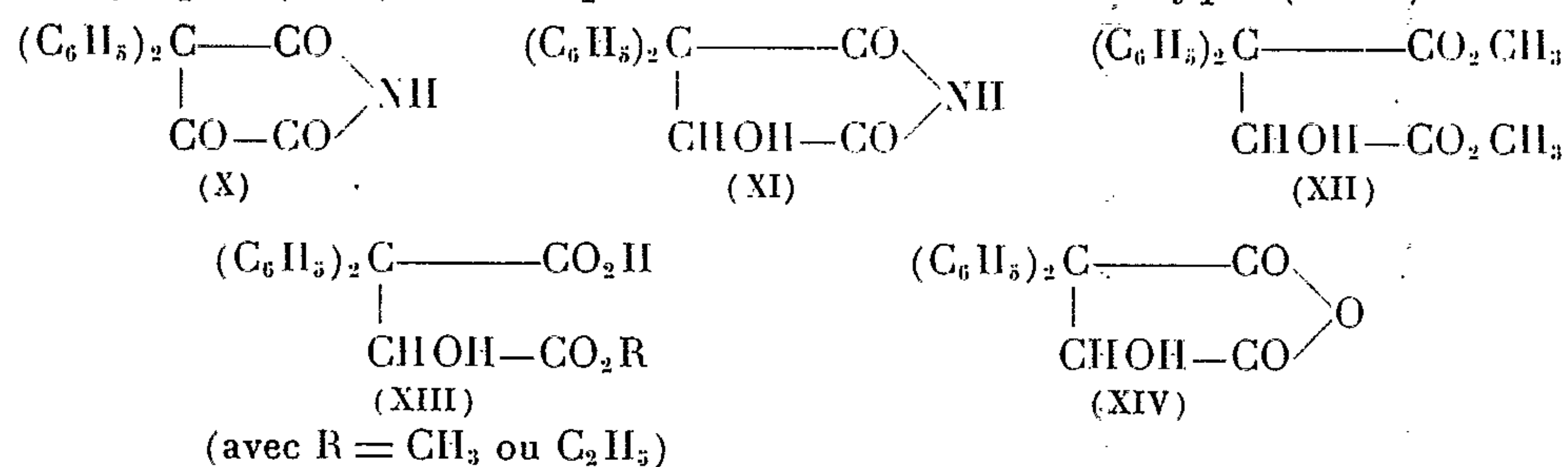
Une amélioration importante a été par la suite apportée à la technique, ci-dessus décrite, en partant, non plus du diphénylacétonitrile, mais du diphénylacétate d'éthyle et en sodant celui-ci exclusivement à l'aide de NaH. Si l'on prend la précaution de réduire directement par Al/Hg le produit de la condensation, en l'occurrence le diester diéthylique diphénylcétosuccinique (VIII), sans chercher à l'isoler par distillation, le rendement

global de la condensation-réduction s'établit à près de 50 % de diester diéthylique diphénylmalique (IX) suivant :



Enfin l'hydrolyse du diester (IX) par HCl concentré conduit avec un rendement quasi quantitatif à l'acide β, β-diphénylmalique (I). Celui-ci recristallisé, soit dans l'éther, l'eau, l'alcool ou CCl_4 se présente en beaux cristaux de F_{inst} 190-191° (Kofler) ou fondant avec retard à 166°. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 25 g/l à 20°.

A partir de cet acide, ou des composés intermédiaires de sa préparation, nous avons pu préparer : l'imide diphénylcétosuccinique (X) [par action de H_2SO_4 sur le nitrile-ester (V)] l'imide diphénylmalique (XI) par réduction du corps précédent ou à partir du sel d'ammonium de l'acide, le diester diméthylique (XII), ainsi que les esters-acides du type (XIII)



L'acide diphénylmalique distillé ou traité par les déshydratants énergiques semble donner un mélange huileux d'acide diphénylacétique et d'anhydride diphénylmalique (XIV), que jusqu'à présent nous n'avons pas encore pu isoler à l'état pur et qui d'ailleurs semble se réhydrater très aisément en acide.

Mais il est à remarquer qu'il n'est pas possible de passer des diesters neutres ou acides à l'acide libre par saponification ou hydrolyse en milieu alcalin, si faible soit ce dernier en ions OH. En ce cas, il y a très rapidement coupure de la molécule diphénylmalique avec production concomitante, d'une part de dérivés diphénylacétiques et, d'autre part, de composés du type glyoxylique, glycolique ou oxalique.

Notons en outre que nous avons pu préparer quelques dérivés de la fonction alcool de ces composés diphénylmaliques tels que les acétates du nitrile-ester (XV) ou de l'imide diphénylmalique (XVI) :



Enfin signalons que la réduction par $LiAlH_4$ des nitriles-esters (V) ou (VII) conduit au glycol aminé (XVII) correspondant, qu'on peut caractériser par son chlorhydrate ou son chloroplatinate, et que, dans les mêmes conditions, celle de l'acide ou des esters diphénylmaliques permet d'isoler le diphényl-3.3 butanetriol-1.2.4 (XVIII) :



On trouvera dans le tableau I ci-dessous la liste et les caractères physiques des nouveaux composés obtenus, soit dans la série diphénylcétosuccinique, soit dans la série diphénylmalique.

TABLEAU I.

	Formule.		
	brute.	développée.	F (°C).
Nitrile-ester éthylique diphénylcétosuccinique...	$C_{18}H_{15}O_3N$	(V)	112
Diester diéthylique diphénylcétosuccinique.....	$C_{20}H_{20}O_5$	(VIII)	69,5
Imide diphénylcétosuccinique................	$C_{16}H_{11}O_3N$	(X)	120-121
Nitrile-ester éthylique diphénylmalique........	$C_{18}H_{17}O_3N$	(VII)	92
Acide diphénylmalique.................... ..	$C_{16}H_{14}O_5$	(I)	191 (inst.) 166 (retard)
Diester diméthylique diphénylmalique.........	$C_{18}H_{18}O_5$	(XII)	108
Diester diéthylique diphénylmalique...........	$C_{20}H_{22}O_5$	(IX)	85-86
Acide-ester méthylique diphénylmalique.......	$C_{17}H_{16}O_5$	(XIII, $R = CH_3$)	138
Acide-ester éthylique diphénylmalique.........	$C_{18}H_{18}O_5$	(XIII, $R = C_2H_5$)	162
Imide diphénylmalique......................	$C_{16}H_{13}O_3N$	(XI)	220
Acétate du nitrile-ester diphénylmalique.......	$C_{20}H_{19}O_4N$	(XV)	154
Acétate de l'imide diphénylmalique...........	$C_{18}H_{15}O_4N$	(XVI)	125
Amino-4 diphényl-3.3 butanediol-1.2........	$C_{16}H_{19}O_2N$	(XVII)	158
Diphényl-3.3 butanetriol-1.2.4.......... ...	$C_{16}H_{18}O_3$	(XVIII)	115

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) BAEYER et VILLIGER, *Ber.*, 30, 1897, p. 1957.
(2) CONRAD et GAST, *Ber.*, 31, 1898, p. 2955.
(3) KANDIAH, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1223.
(4) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. BOBIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1487.
(5) C. BOBIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 950.

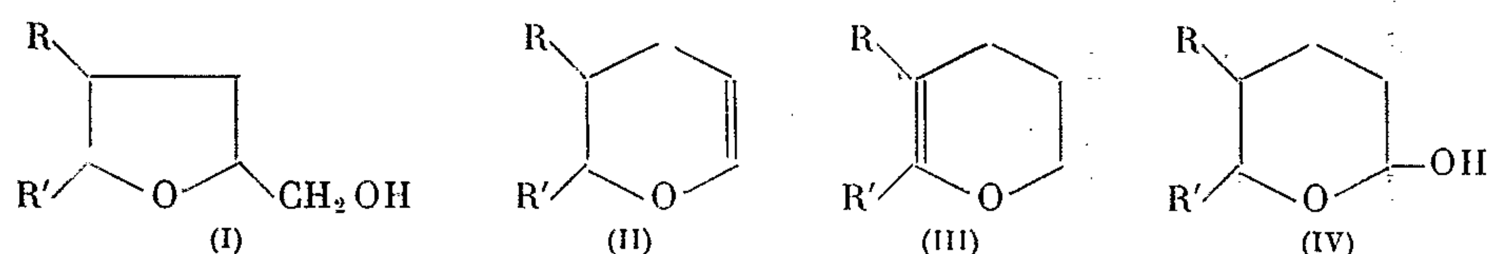
(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydratation de tétrahydrofurylcarbinols substitués.* Note (*) de MM. **Gérard Descotes**, **Bruno Giroud-Abel** et **Jean-Claude Martin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshydratation sur alumine d'alcoyl-4 ou -5 et de dialcoyl-4.5 tétrahydrofurylcarbinols conduit à des mélanges d'isomères formés des dihydro-2.3 et dihydro-5.6 γ-pyrannes substitués en proportions variables selon le nombre et la nature des substituants.

La préparation des alcoyl-4 (I; R' = H), alcoyl-5 (I; R = H) et des dialcoyl-4.5 tétrahydrofurylcarbinols (I) ont déjà fait l'objet de Notes précédentes [(1), (2)]. La déshydratation sur alumine de (I), réalisée dans un microfour à pyrolyse, conduit non seulement aux dihydro-2.3 γ-pyrannes (II) attendus mais aussi aux dihydro-5.6 γ-pyrannes (III) isomères.

Ces dihydropyrannes isomères sont isolés, soit après distillation très serrée, soit par chromatographie en phase vapeur préparative. Les structures sont confirmées par méthodes spectrales (infrarouge, R. M. N.) ou par des méthodes chimiques : réactions d'hydratation de (II) en (IV) ou inversement de déshydratation des tétrahydropyrannols (IV) préparés selon d'autres voies (3) en (II) :



Le tableau I résume les conditions opératoires de la déshydratation et les pourcentages respectifs de chacun des isomères (II) et (III) obtenus :

TABLEAU I.

Tétrahydrofurylcarbinol (I).	Température de déshydratation (°C).	Rendement global (%).	Dihydro γ-pyranne (II) (%).	Dihydro γ-pyranne (III) (%).
$R = CH_3$; $R' = H$	305	95	50	50
$R = C_2H_5$; $R' = H$	305	95	50	50
$R = i\text{-}C_3H_7$; $R' = H$	305	95	100	0
$R = H$; $R' = CH_3$	305	95	50	50
$R = R' = CH_3$	310	70	35	65
$R = C_2H_5$; $R' = CH_3$	310	80	25	75

On remarque que le pourcentage en dihydro-5.6 γ-pyranne (III) croît avec le nombre de substituants. La déshydratation de (I) donne donc préférentiellement l'isomère éthylénique le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué. Cette formation préférentielle de (III) ne semble pas résulter d'une isomérisation thermique ou catalytique de l'isomère (II). En effet,

le dihydropyranne (II), traité selon les mêmes conditions opératoires que pour la déshydratation ne se transforme pas en (III) et une augmentation de température ne favorise que la dégradation plus ou moins importante de l'isomère engagé. L'étude de l'influence de la nature du substituant sur la formation des isomères (II) ou (III) est actuellement poursuivie en vue d'expliquer le comportement particulier du composé (I; R=i-C_3H_7, R'=H).

Éthyl-4 *méthyl*-5 *méthylol*-2 *tétrahydrofuranne* $C_8H_{16}O_2$ (I; R = C_2H_5; R' = CH_3), préparé selon une méthode précédemment décrite [1]; liquide, $É_{12}$ 92°; d_4^{25} 0,959; n_D^{25} 1,4473; *ester allophanique*-cristaux (éthanol), F 161°.

Méthyl-3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_6H_{10}O$ (II; R = CH_3; R' = H), liquide, $É_{760}$ 106°; d_4^{25} 0,882; n_D^{25} 1,4321.

Méthyl-3 *dihydro*-5.6 *γ-pyranne* $C_6H_{10}O$ (III; R = CH_3; R' = H); liquide, $É_{760}$ 108°; d_4^{25} 0,899; n_D^{25} 1,4428.

Éthyl-3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_7H_{12}O$ (II; R = C_2H_5; R' = H), liquide déjà décrit [1]. *Spectre R. M. N.* (référence T. M. S.) : un proton éthylénique à 6,15.10^{-6} en position 6 (singlet), un proton éthylénique en position 5 à 4,55.10^{-6} (quadruplet); deux protons en position 2 à 3,85.10^{-6} (doublet).

Éthyl-3 *dihydro*-5.6 *γ-pyranne* $C_7H_{12}O$ (III; R = C_2H_5; R' = H), liquide, $É_{760}$ 138°; d_4^{25} 0,892; n_D^{25} 1,4460, déjà décrit [4]. *Spectre R. M. N.* : un seul proton éthylénique en position 2 à 6,10.10^{-6} (singlet); deux protons en position 6 à 3,85.10^{-6} (triplet).

Isopropyl-3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_8H_{14}O$ (II; R = i-C_3H_7; R' = H), liquide, $É_{760}$ 156°; d_4^{25} 0,877; n_D^{25} 1,4442. *Spectre R. M. N.* : un proton éthylénique en position 6 à 5,9.10^{-6} (doublet); un proton éthylénique en position 5 à 4,4.10^{-6} (quadruplet); deux protons en position 2 à 3,7.10^{-6} (doublet).

Méthyl-2 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_6H_{10}O$ (II; R = H; R' = CH_3), liquide $É_{760}$ 106°; d_4^{25} 0,893; n_D^{25} 1,4395, en accord avec [2].

Méthyl-2 *dihydro*-5.6 *γ-pyranne* $C_6H_{10}O$ (III; R = H; R' = CH_3), liquide $É_{760}$ 106°; d_4^{25} 0,891; n_D^{25} 1,4409, en accord avec [5].

Diméthyl-2.3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_7H_{12}O$ (II; R = R' = CH_3), liquide, $É_{755}$ 122°; d_4^{25} 0,874; n_D^{25} 1,4379; déjà décrit [1]. *Spectre R. M. N.* : un proton éthylénique en position 6 à 6,2.10^{-6} (doublet); un proton éthylénique en position 5 à 4,5.10^{-6} (triplet), six protons des groupements méthyle vers 1.10^{-6} (doublets), un proton en position 2 à 3,5.10^{-6} (quintet).

Diméthyl-2.3 *dihydro*-5.6 *γ-pyranne* $C_7H_{12}O$ (III; R = R' = CH_3), liquide, $É_{755}$ 134°; d_4^{25} 0,893; n_D^{25} 1,4502. *Spectre R. M. N.* : deux protons en position 6 à 3,8.10^{-6} (triplet); six protons des groupements méthyle à 1,52 et 1,67.10^{-6} (singlets).

Méthyl-2 *éthyl*-3 *dihydro*-2.3 *γ-pyranne* $C_8H_{14}O$ (II; R = C_2H_5; R'=CH_3), liquide, $É_{740}$ 149°; d_4^{25} 0,874; n_D^{25} 1,4444.

Méthyl-2 *éthyl*-3 *dihydro*-5.6 *γ-pyranne* $C_8H_{14}O$ (II; R= C_2H_5; R'=CH_3), liquide, $É_{740}$ 152°; d_4^{25} 0,887; n_D^{23} 1,4530.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) J. COLONGE, G. DESCOTES, B. GIROUD-ABEL et J. C. MARTIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2096.

(2) J. COLONGE et A. GIRANTET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 498.

(3) J. COLONGE, M. COSTANTINI, M. DUCLOUX et P. DUFEY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2498.

(4) D. G. KUBLER et E. MONTAGNA, U. S. P. n° 2.858.322, 1958; *Chem. Abstr.*, 1959, p. 6256.

(5) J. C. MONTAIGNE, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 310.

(*École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon
et Faculté des Sciences,
93, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectroscopique des produits de la photooxydation en série polyarylcyclopentadiénique : structures peroxydiques et non peroxydiques.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Basselier** et Mlle **Marie-Jeanne Scholl**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'irradiation en présence d'oxygène des arylcyclopentadiénols, I, conduit, non pas aux endoperoxydes attendus, II, mais à des corps non peroxydiques pour lesquels la formule hémicétalique, VIII, est proposée.

Une étude par spectrographie infrarouge des produits résultant de la photooxydation de divers cyclopentadiénols, I, nous amène à suspecter la validité de la formule endoperoxydique II qui leur avait été attribuée [(1), (2)]. On relève, en effet, dans le spectre infrarouge des différents produits étudiés, la présence d'une bande intense dans la région des carbonyles (*cf.* tableau I) qui paraît incompatible avec la structure II. Cette conclusion est appuyée par d'autres arguments.

Tableau I.

	Produit résultant de la photooxydation de I.				
	I*a*.	I*b*.	I*c*.	I*d*.	I*e*.
ν (cm^{-1}) (suspension huile vaseline).	1 666	1 640	1 666	1 680	1 670
F_{inst} (°C)	190-191	251-252	179-180	174-176	202-204

Par contre, avec les hydrocarbures correspondants, la formule endoperoxydique soumise au même examen, s'est avérée correcte.

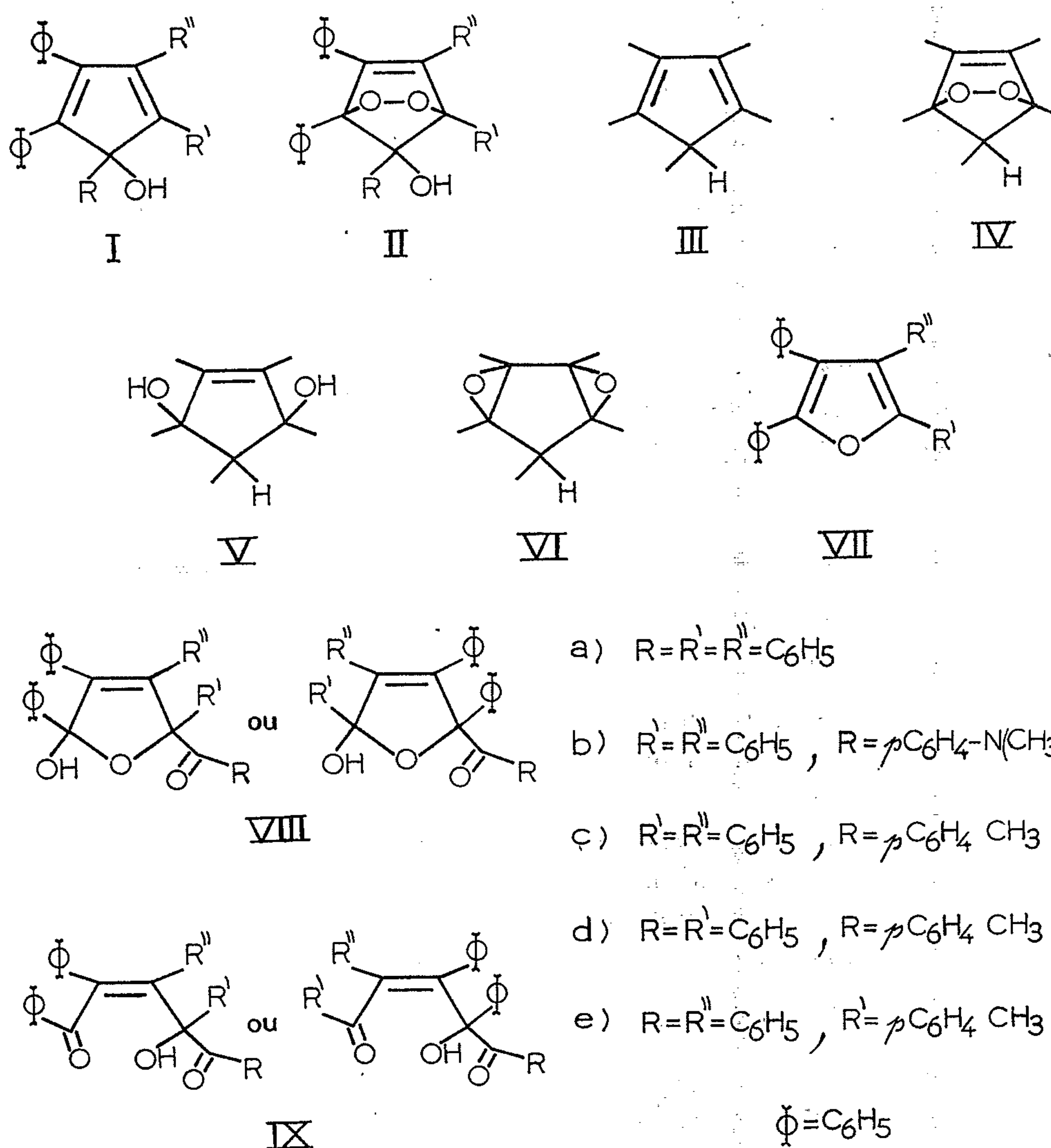
Avant que de proposer une nouvelle formule pour les produits non peroxydiques, nous reprendrons et discuterons les faits qui avaient conduit Aubry (1) puis Ranjon (2) à adopter dans tous les cas la formule II.

a. Cas de la photooxydation des hydrocarbures. — Les hydrocarbures cyclopentadiéniques parents, III, par irradiations de leurs solutions sulfocarbonées diluées, fixent une molécule d'oxygène pour conduire aux endoperoxydes dont la structure, IV, est bien établie et n'a pas à être retouchée. Ceux-ci manifestent un net caractère peroxydique (oxydation dans IK acétique) et leur hydrogénation catalytique (nickel Raney) conduit régulièrement aux diols V [(1), (4)].

De plus, par action de la chaleur [(1), (2)] ou par irradiation (3), ils s'isomérisent en bis-epoxydes du type VI, toutes réactions en accord avec la formule proposée. D'autre part, dans leurs spectres infrarouges, on ne relève aucune bande dans la région des carbonyles.

b. Cas de la photooxydation des carbinols. — Par une irradiation conduite dans les mêmes conditions, les cyclopentadiénols, I, fixent une molécule d'oxygène dans un temps comparable à celui que nécessite la photooxydation des hydrocarbures, III. L'étude des produits résultants est compliquée par leur instabilité : ils ne sont réellement stables qu'à l'état

cristallisé. En milieu acide même très faible ou en milieu alcalin, ils se décomposent très rapidement et quantitativement en tétraarylfurannes VII et acides aromatiques. Cette décomposition se produit encore par action de la chaleur et plus lentement par repos des solutions à température ordinaire.



La présence ou l'absence de caractère oxydant étant masquée par cette décomposition, Aubry ([1]) avait recherché une confirmation de la formule, II, dans la spectroscopie ultraviolette et dans l'hydrogénation.

Si, dans l'ultraviolet, il observait bien la bande caractéristique de l'enchaînement *cis*-stilbénique qu'on rencontre dans II ou IV, il faut cependant noter qu'il lui avait fallu recourir à AlH_4Li pour hydrogéner les produits de photooxydation des cyclopentadiénols I. Quant aux produits d'hydrogénation résultants, obtenus uniquement sous forme de solvates, ils sont encore moins stables que les produits initiaux. Ils n'ont

pu être analysés directement, mais leur décomposition thermique a fourni, à côté des furannes VII, des aldéhydes aromatiques, produits dont l'obtention établissait qu'il n'y avait eu fixation que d'une seule molécule d'hydrogène sur les produits initiaux, ce qui pouvait être considéré comme répondant par la positive à l'épreuve d'hydrogénation de la fonction peroxydique supposée.

c. *Suggestions pour une nouvelle formule.* — Le fait que J. Aubry ait dû faire appel à l'hydrure de lithium aluminium pour réduire les produits de photooxydation des cyclopentadiénols, I, et l'apparition dans leurs spectres infrarouges d'une bande dans la région des carbonyles plaident en faveur de la présence d'un groupe aroyle.

Ceci implique l'ouverture du cycle pentagonal au cours de la photooxydation, probablement au niveau du carbone 1. En effet, lorsqu'on passe de I*a*, R = phényle, à I*b*, R = paradiméthylaminophényle, on note un abaissement de la fréquence du carbonyle (tableau I) du produit d'irradiation qui correspond bien à l'introduction d'un groupe paradiméthylaminé (5) sur le phényle conjugué au carbonyle.

Nous avons actuellement retenu, comme hypothèse de travail, la structure d'un hémicétal, VIII, pour les produits de photooxydation des cyclopentadiénols I. Cette structure comporte l'enchaînement *cis*-stilbénique dont on note l'absorption dans l'ultraviolet et le groupe aroyle qui se manifeste dans l'infrarouge. Elle s'accorde aussi avec la très facile décomposition en tétraarylfurannes et acides aromatiques.

D'autres formules n'ont pas été retenues pour des raisons diverses. Entre autres, la formule dicétonique IX, envisagée un instant, est incompatible avec les résultats de l'hydrogénation par AlH_4Li au cours de laquelle, nous l'avons vu, il n'y a fixation que d'une seule molécule d'hydrogène, alors que IX devrait fixer deux molécules d'hydrogène.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) *a.* CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170; *b.* J. AUBRY, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) A. RANJON, *Thèse*, Paris, 1961.

(3) J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.

(4) CH. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.

(5) E. D. BERGMANN et S. PINCHAS, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 537.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des diéthers oxydes 1.2 du glycérol et d'alcools gras.* Note (*) de MM. **Jésus Anatol**, **Jean Berecoechea** et Mlle **Dominique Giraud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent la synthèse des diéthers 1.2 du glycérol et des alcools gras R_1—O—CH_2—CH (OR_2)—CH_2OH (R_1 et R_2 étant identiques ou différents) préparés par alcoylation sélective des hydroxyles 1.2 du glycérol. Certains des hydroxyles étant convenablement protégés, on introduit successivement les radicaux gras par action du paratoluène sulfonate correspondant sur le dérivé sodé du glycérol.

Une publication récente de C. Fauran, M. Miocque et J. A. Gauthier (2) sur la préparation des éthers-oxydes dissymétriques du glycérol en série aliphatique, nous incite à faire connaître, dès maintenant, les résultats acquis dans la synthèse des diéthers-oxydes 1.2 du glycérol et des alcools gras.

Comme ces auteurs l'indiquent, les chercheurs se sont intéressés surtout aux lipides (esters du glycérol et des acides gras) et ont délaissé les éthers-oxydes correspondants peu répandus dans la nature.

En effet, on a trouvé dans quelques produits de dégradation des phospholipides, des monoéthers du glycérol et d'alcools à longue chaîne R—O—CH_2—CHOH—CH_2OH appelés alcools chimylique ($R = C_{16}H_{33}$), batylique ($R = C_{18}H_{37}$), sélachyque ($R = C_{18}H_{35}$) dont les synthèses ont été réalisées par différentes équipes [(3), (4), (5), (6)].

L'équipe de Kates (7), étudiant les phospholipides éthers des bactéries halophiles, a préparé récemment des diéthers 1.2 du glycérol R—O—CH_2—CH—(O—R)—CH_2—O—H dont les deux radicaux gras sont identiques par action du 1-bromohexadécane ou du 1-bromooctadécane sur l'α-benzyl-glycérol en présence de poudre de KOH suivie d'hydrogénolyse du composé obtenu.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse des diéthers 1.2 à longue chaîne du glycérol et nous sommes parvenus à alcoyler sélectivement les deux fonctions contiguës du glycérol.

Fauran et coll. (2) ont eux, préparé d'autres diéthers en position 1.3 et déclarent avoir été contraints à abandonner la voie d'accès directe qui aurait consisté en une alcoylation successive des trois fonctions alcooliques du glycérol. Ceci montre les difficultés de l'alcoylation sélective des OH du glycérol; nous partageons leur opinion et répétons avec eux que, si les schémas réactionnels paraissent *a priori* fort simples, la voie expérimentale s'est révélée assez complexe.

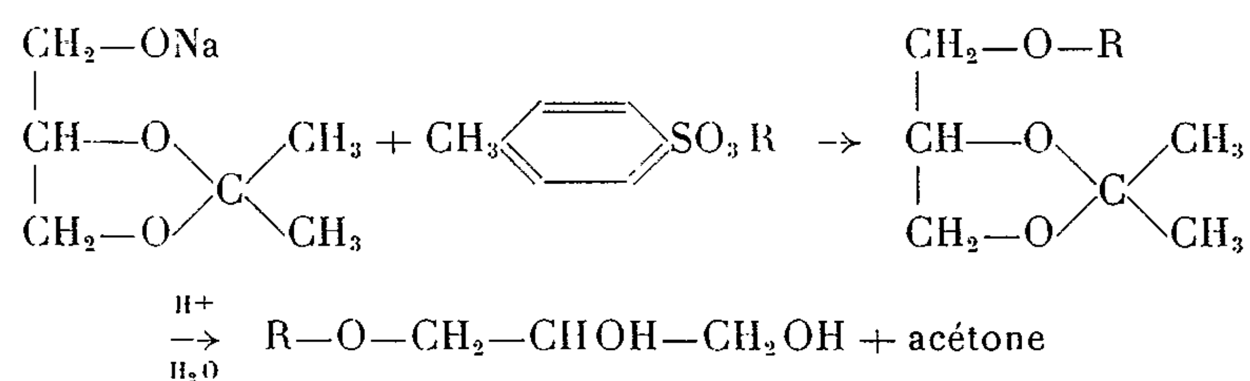
1. α-MONOÉTHERS GRAS DU GLYCÉROL R_1OCH_2—CHOH—CH_2OH. — Nous avons suivi deux voies différentes :

A. Action d'un alcool gras sur l'épichlorhydrine catalysée par le fluoroéthérate de bore [8]. La chlorhydrine obtenue est traitée par le HCOONa et ensuite par l'eau [9].

1° *α-chlorhydrine du myristyl-oxy-1 glycérol.* — A 214 g d'alcool myristique (1 mole) et 12 ml de fluoroéthérate de bore chauffés à 75°, on ajoute en 30 mn 138,75 g d'épichlorhydrine (1,5 mole). On chauffe 4 h au bain-marie. On additionne 200 ml d'eau, puis 280 ml d'éther. La phase organique est décantée, lavée jusqu'à neutralité. É 210°/15 mm. Récolté : 185 g. Rdt 60 %.

2° *Myristyl-oxy-1 glycérol.* — 185 g (1 mole) du composé précédent, 61,2 g de HCOONa (1,5 mole) et 245 ml d'éthylène glycol sont chauffés à reflux pendant 4 h. On ajoute 150 ml d'eau, on extrait par de l'éther. Après les opérations habituelles, on obtient un résidu solide qui est recristallisé dans 300 ml d'éther de pétrole. On récolte 138 g de α-myristyl-oxy-glycérol. Rdt par rapport à l'alcool 50 %, F 55°; pour R = 12, F 48°.

B. L'ouverture de l'époxyde s'effectue mal à partir des alcools en C_{16} et C_{18}. Nous avons obtenu les monoéthers correspondants par sodation de l'isopropylidène-2.3 glycérol [10] par l'amidure de sodium en milieu toluénique [11] et action consécutive du paratoluène-sulfonate de l'alcool correspondant [12]. L'acétal obtenu est hydrolysé en milieu acide [5].



$$\xrightarrow[H_2O]{H^+} R—O—CH_2—CHOH—CH_2OH + \text{acétone}$$

Octadécyl-oxy-1 glycérol. — 33,25 g d'acétonyl glycérol (0,25 mole) dissous dans 400 ml de toluène sec, sont sodés sous azote et à reflux, par 9,75 g de NH_2Na (durée : 4 h). On ajoute alors 113 g de paratoluènesulfonate d'octadécyle et l'on chauffe à reflux pendant 18 h. Après élimination du toluène, on reprend le résidu par l'eau et l'on extrait par de l'éther. Par traitements habituels, on isole 100 g d'acétal; celui-ci est chauffé à reflux pendant 4 h avec 800 ml de $CH_3—COOH$ à 80 %. On dilue avec de l'eau et l'on filtre. Le solide est chauffé avec 200 ml de NaOH 10 N. Après refroidissement, on filtre. Le solide est repris avec 200 ml d'éthanol qui est ensuite éliminé et le résidu solide recristallisé dans 255 ml d'hexane. Obtenu : 62,3 g. Rdt 72,5 %, F 72°; pour R = 16, F 64°.

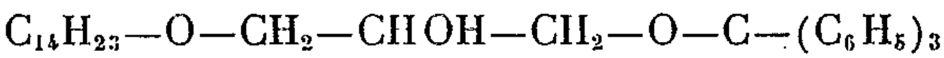
2. Dérivés tritylés en 3 des monoéthers gras 1 du glycérol $R_1—O—CH_2—CHOH—CH_2OC(C_6H_5)_3$. — Verkade [13], en traitant le benzyl-oxy-1 glycérol par le chlorure de trityle, a préparé le benzyl-1-oxy trityl-3 glycérol.

Nous nous sommes inspirés de sa technique et c'est ainsi que nous avons préparé les dérivés précités.

28,8 g de myristyl-oxy-1 glycérol (1/10 mole) sont dissous à froid dans 200 ml de pyridine anhydre et l'on ajoute 30,6 g de chlorure de trityle (1,1/10 mole). On abandonne le mélange réactionnel pendant 48 h, puis on chauffe à 60° pendant 4 h. On le verse dans 200 ml d'eau glacée et l'on extrait par de l'éther. La solution éthérée est soumise à des lavages acides et alcalins, séchée et l'éther distillé. Le résidu 47,7 g est recristallisé dans l'hexane (3 vol). On obtient ainsi 43,7 g, soit un Rdt de 82,5 % de myristyl-oxy-1 trityl-3 glycérol, F 42°; pour R = 12, F 31°; pour R = 16, F 51° et R = 18, F 45°.

3. DÉRIVÉS TRITYLÉS EN 3 DES DIÉTHERS GRAS 1.2 DU GLYCÉROL $R_1-O-CH_2-CH(OR_2)-CH_2-O-C(C_6H_5)_3$. — Les monoéthers-1 trityl-3 du glycérol sont sodés par l'amidure de sodium, puis alcoylés par l'intermédiaire du paratoluènesulfonate des alcools gras correspondants.

Di-myristyl-oxy-1.2 trityl-3 glycérol. — 53 g (1/10 mole) de



$$C_{14}H_{29}-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-C-(C_6H_5)_3$$

sont sodés comme dans B par 1/10 de mole de NH_2Na (durée : 12 h). On ajoute alors 36,9 g de paratoluènesulfonate de l'alcool myristique et l'on chauffe à reflux pendant 18 h. Après élimination du toluène, on reprend par l'eau et l'éther, on lave, on sèche, on élimine l'éther et l'on obtient un résidu solide de 50,6 g. Il est recristallisé dans l'éthanol (F 33°).

Pour $R_1 = C_{12}$, $R_2 = C_{16}$ non recristallisable à température ordinaire, utilisé brut. $R_1 = C_{14}$, $R_2 = C_{18}$, F 52° brut; $R_1 = R_2 = C_{18}$, F 55° brut.

Désignation.	Formule.	Fusion (°C).		Analyse %. C.	H.
Di-myristyl-oxy-1.2 glycérol	$C_{14}H_{29}-OCH_2$ $C_{14}H_{29}-OCH$ CH_2OH	51	Calc. Tr.	76,85 76,98	13,22 13,33
Lauryl-oxy-1 palmityl-oxy-2 glycérol	$C_{12}H_{25}-OCH_2$ $C_{16}H_{33}-OCH$ CH_2OH	43	Calc. Tr.	76,85 77,09	13,22 13,18
Di-palmityl-oxy-1.2 glycérol	$C_{16}H_{33}-OCH_2$ $C_{16}H_{33}-OCH$ CH_2OH	54 (7)	Calc. Tr.	77,77 77,81	13,33 13,31
Myristyl-oxy-1 stéaryl-oxy-2 glycérol	$C_{14}H_{29}-OCH_2$ $C_{18}H_{37}-OCH$ CH_2OH	54	Calc. Tr.	77,77 77,93	13,33 13,27

4. Diéthers 1.2 du glycérol et d'alcools gras. — Les dérivés précédents sont détritylés par l'acide chlorhydrique en milieu acétique ou dioxanne à l'ébullition.

Di-myristyl-oxy-1.2 glycérol. — 50,3 g de dimyristyl-1.2 trityl-3 glycérol sont chauffés à reflux sous agitation avec 350 ml d'acide acétique et 75 ml d'acide chlorhydrique pendant 16 h. On élimine les acides sous pression réduite et le résidu est repris par 75 ml d'éther de pétrole. On sépare par filtration le triphényl-méthyl-carbinol. Le filtrat est évaporé à siccité le résidu est repris par 60 ml d'hexane à ébullition et après filtration on abandonne à la recristallisation. On filtre, on purifie le produit par recristallisation dans l'éthanol ([14]).

Nous poursuivons ce travail dans le but de préparer par synthèse un analogue du cardiolipide (phospholipide utilisé dans le sérodiagnostic de la syphilis) dont les fonctions esters gras seraient remplacées par des liaisons éthers gras plus stables.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-France Piednoir (I. N. H.).

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 831.

([3]) G. G. Davis, I. M. Heilbron et W. M. Oweiss, *J. Chem. Soc.*, 136, 1930, p. 2542.

([4]) H. O. L. Fischer et E. Baer, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 306.

([5]) E. Baer et H. O. L. Fischer, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 397.

([6]) S. C. Gupta et F. A. Kummerow, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 404.

([7]) M. Kates, T. H. Chan et N. Z. Stanacev, *Biochemistry*, 2, 1963, p. 394.

([8]) V. Ulbrich et O. Dufka, *C. A.*, 55, 1961, p. 23475 D.

([9]) V. Petrov, O. Stephenson et A. M. Wild, *J. Pharm. Pharmacol.*, 12, 1960, p. 45.

([10]) P. E. Verkade et J. Van der Lec, *Rec.*, 55, 1936, p. 267.

([11]) B. Tchoubar et M. Verrier, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2155.

([12]) W. C. Sekera et C. S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 345.

([13]) P. E. Verkade, *Rec.*, 82, 1963, p. 799.

([14]) L'isolement et la purification de ces composés sont assez laborieux; nous ne sommes pas en mesure de donner encore des rendements précis.

(*Faculté des Sciences de Reims* et *Institut Pasteur de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aldéhydes sur l'ω-phénylbenzamidrazone.* Note (*) de MM. **Bel-Gacem Baccar** et **Ferdinand Mathis**, transmise par M. Max Mousseron.

L'action des aldéhydes sur l'ω-phénylbenzamidrazone conduit à des composés qui sont vraisemblablement des H-3.4 triazolines-1.2.4 substituées en 2, 3, 5, et qui sont oxydés par $KMnO_4$ en triazoles correspondants.

Le chlorhydrate de l'ω-*phénylbenzamidrazone*, dont la structure peut être représentée par les formules (II *a*) ou (II *b*) a été obtenu pour la première fois par Pinner [1], par action de la phénylhydrazine sur le chlorhydrate du benzimidate d'éthyle (I) en solution dans l'alcool absolu. Libérée de son chlorhydrate, l'ω-phénylbenzamidrazone [(III *a*) ou (III *b*)] s'oxyde très rapidement.

Les propriétés chimiques de ce composé sont peu connues. Aussi nous sommes-nous proposé d'étudier son action sur les aldéhydes et sur les chlorures d'acides [2].

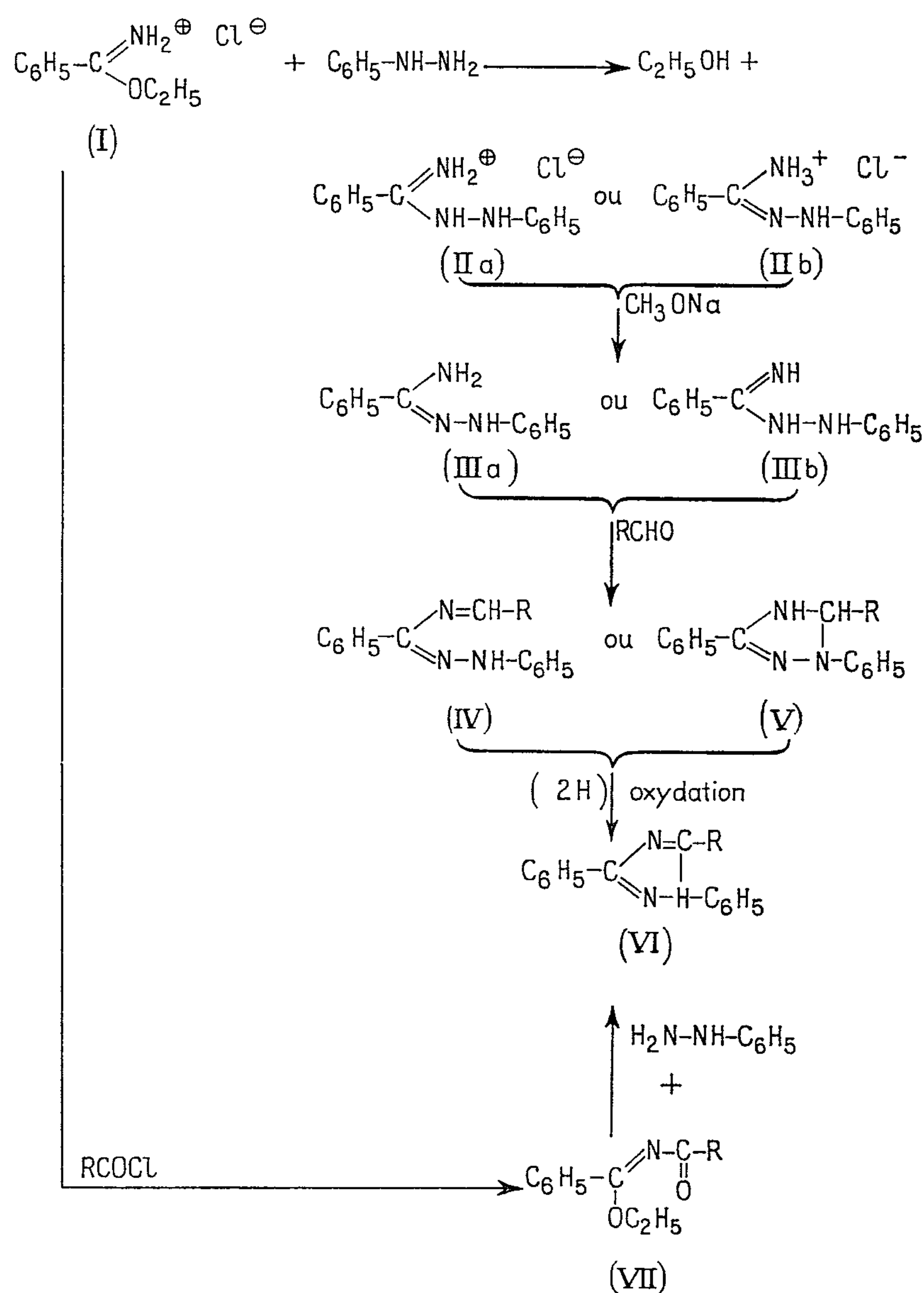
Action des aldéhydes. — L'ω-phénylbenzamidrazone, libérée de son chlorhydrate par le méthylate de sodium, réagit mole à mole sur les aldéhydes pour donner des composés auxquels on peut, *a priori*, attribuer la structure d'aldimines (IV) ou celle de triazolines-1.2.4 (V). Diverses constatations permettent de supposer qu'on obtient des triazolines-1.2.4 (V).

1° Dans les spectres d'absorption infrarouge des oxadiazolines-1.2.4, la bande d'absorption attribuée à la double liaison C=N se trouve à une fréquence (1570 cm^{-1}) sensiblement plus basse que celle qu'on observe pour une liaison C=N non engagée dans un cycle [3]. Les spectres infrarouges des composés (VIII) à (XV) ne montrant dans cette région qu'une bande d'absorption à 1595 cm^{-1}, on est amené à penser que la liaison C=N est intracyclique.

2° Nous avons oxydé par le permanganate de potassium les composés (VIII), (IX), (X) et (XII). Les produits d'oxydation sont des triazoles substitués (VI), dont la structure est établie par le fait qu'on les obtient par action de la phénylhydrazine sur les dérivés N-acylés du benzimidate d'éthyle [2], comme le montrent l'analyse quantitative et l'étude des spectres infrarouges.

Partie préparative. — 1° *Préparation des* H-3.4 *diphényl*-2.5 *triazolines*-1.2.4 *substituées en* 3. — On dissout 0,02 mole de chlorhydrate de benzamidrazone dans 20 ml d'alcool absolu et on libère la base par la quantité calculée de méthylate de sodium; on filtre et l'on ajoute au filtrat 0,02 mole d'aldéhyde. Au bout de 1 h, on concentre la solution sous

vide et on laisse reposer jusqu'à l'apparition d'un précipité jaune, qu'on isole par filtration. On recristallise deux fois dans le méthanol ou l'éthanol absolu. Les rendements, variables, sont supérieurs à 50 %.



Les résultats d'analyse sont les suivants :

(VIII) (V, R = C_2H_5), F 136°C. Analyse : $C_{16}H_{17}N_3$, calculé %, C 76,49; H 6,77; N 16,73; trouvé %, C 76,77; H 6,68; N 16-84.

(IX) (V, R = n-C_3H_7), F 120°C. Analyse : $C_{17}H_{19}N_3$, calculé *, C 76,98; H 7,17; N 15,86; trouvé %, C 77,33; H 7,15; N 15,48.

(X) (V, R = n-C_4H_9), F 107°C. Analyse : $C_{18}H_{21}N_3$, calculé %, C 77,41; H 7,52; N 15,05; trouvé %, C 77,98; H 7,33; N 14,95.

(XI) (V, R = n-C_6H_{13}), F 98°C. Analyse : $C_{20}H_{25}N_3$, calculé %, C 78,17; H 8,15; N 13,68; trouvé %, C 78,31; H 8,22; N 13,67.

(XII) (V, R = C_6H_5), F 138°C. Analyse : $C_{20}H_{17}N_3$, calculé %, C 80,26; H 5,68; N 14,04; trouvé %, C 80,32; H 5,78; N 14,11.

(XIII) (V, R = p-ClC_6H_4), F 145°C. Analyse : $C_{20}H_{16}ClN_3$, calculé %, C 71,97; H 4,79; N 12,54; trouvé %, C 71,98; H 4,91; N 12,12.

(XIV) (V, R = p-$CH_3OC_6H_4$), F 132°C. Analyse : $C_{21}H_{19}N_3O$, calculé %, C 76,54; H 5,77; N 12,76; trouvé %, C 76,44; H 5,89; N 12,52.

(XV) (V, R = C_6H_4—CH=CH—), F 133°C. Analyse : $C_{22}H_{18}N_3$, calculé %, C 81,23; H 5,84; N 12,92; trouvé %, C 81,74; H 5,73; N 12,81.

2° *Préparation des diphényl*-2.5 *triazoles*-1.2.4 *substitués en* 3. — On dissout dans 10 ml de méthanol 0,01 mole de l'une des triazolines précédemment obtenues et l'on y ajoute, goutte à goutte en quantité, stœchiométrique une solution aqueuse décinormale de permanganate de potassium en milieu acétique. On évapore sous vide le méthanol; le triazole, insoluble dans l'eau, précipite. On extrait deux fois avec 20 ml d'éther. La solution éthérée est séchée sur chlorure de calcium puis évaporée à sec. On recristallise deux fois dans le méthanol ou l'éthanol absolu.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) PINNER, *Ber.*, 36, 1903, p. 2484-2485.

(2) B. BACCAR, Travaux non publiés.

(3) J. BARRANS, *Thèse* [*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 25, 1961 (imprimée en 1963), p. 8].

CRISTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la conductance et le relief d'une face de clivage de* NaCl, *exposée à la vapeur d'eau.* Note (*) de

Mlle **Monique Hucher**, Mme **Agnès Oberlin** et M. **Jean Wyart**, Membre de l'Académie.

Un cristal de NaCl clivé sous vide est soumis à l'action de la vapeur d'eau. Le nombre de gradins situés à la surface du clivage croît pour $p/p_0 \simeq 0{,}4$ (1). Corrélativement la conductance croît brusquement pour ces mêmes valeurs. Ceci correspondrait à une brusque augmentation de la mobilité des ions solvatés adsorbés, au moment de la formation puis de l'effacement des gradins.

La méthode de décoration par l'or a été utilisée par de nombreux auteurs [(2), (3), (4)] pour mettre en évidence les gradins existant à la surface d'une lame de clivage de NaCl. Les microcristaux d'or s'alignent, en effet, sur les gradins alors qu'ils sont répartis au hasard sur les parties planes du clivage. Rappelons que la méthode utilisée consiste à condenser successivement une faible quantité d'or puis de carbone sur la surface du clivage; la réplique ainsi obtenue (réplique-transfert) est récupérée par dissolution lente du cristal de NaCl.

Nous avons montré (5) pour un cristal de NaCl clivé à l'air humide, que les figures de décoration (fixation sélective d'or) pouvaient être progressivement remplacées par des figures d'interdictions (absence sélective d'or) ayant mêmes contours. Nous avons attribué la transformation de ces figures à la présence d'eau fixée à la surface du clivage. Dans le présent travail nous avons voulu relier quantitativement le taux d'humidité (p/p_0) auquel a été soumis le clivage (avant l'évaporation d'or) aux figures observées en microscopie électronique, en étudiant préalablement les variations de conductance de la surface en fonction de p/p_0 pour un clivage effectué sous vide.

Indépendamment, Bethge et coll. (6) ont fait l'expérience suivante : lorsqu'un cristal de NaCl est clivé sous vide (*fig.* 3) l'aspect des figures de décorations est profondément différent de celui qu'elles présentent lorsque ce même clivage est abandonné à l'air humide (*fig.* 6). Par la suite, Jaunet, Sella et Trillat (7) attribuent les différences d'aspect entre les clivages effectués sous vide et à l'air, à l'influence du degré de vide au moment du clivage, le contour des figures de décoration n'étant pas modifié par l'exposition à l'air humide d'un clivage effectué sous vide.

Dans le présent travail, plusieurs cristaux de NaCl, préalablement séchés à l'étuve à 115°, ont été clivés sous un vide de 3.10^{-5} torr (8), chacun d'eux a été soumis progressivement à l'action de quantités régulièrement croissantes de vapeur d'eau, introduites directement dans la cloche à vide. Un pompage progressif a permis de faire décroître de la même façon la quantité de vapeur d'eau présente dans la cloche. La pres-

sion de vapeur a été mesurée par un manomètre à huile, et la température de l'enceinte repérée à l'aide d'un thermomètre au 1/10 de degré centigrade. Pour chaque valeur de p/p_0, la résistance du cristal a été mesurée, d'abord au cours de l'admission de vapeur, puis au cours du repompage de l'enceinte.

La figure 1 montre la variation de conductance de NaCl en fonction de p/p_0 lorsqu'on effectue plusieurs cycles d'admission d'eau et de pompage, en ne dépassant pas la valeur $p/p_0 = 0,55$. La courbe ainsi tracée correspond à la moyenne des résultats obtenus pour quatre cycles effectués sur le même clivage. On constate l'existence de deux paliers séparés par une

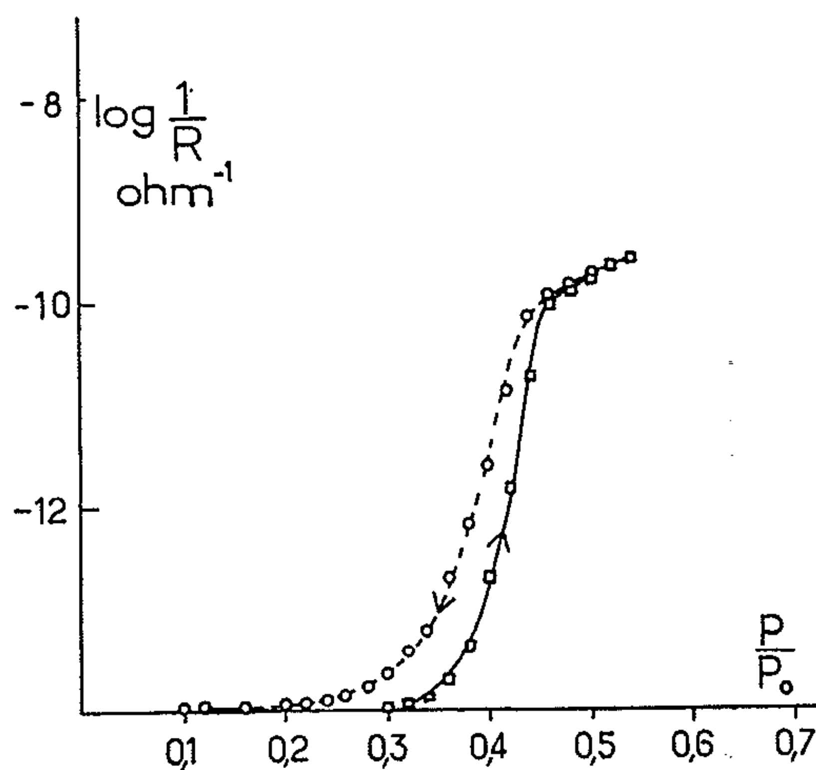


Fig. 1.

brusque variation de la conductance pour $p/p_0 \simeq 0,40$, ainsi que l'existence d'une hystérésis (la branche correspondant à l'admission d'eau est tracée en trait plein, celle qui correspond au pompage est tracée en traits pointillés). Cette hystérésis persiste, quel que soit le nombre de cycles effectués sur un même clivage.

La figure 2 correspond à des valeurs de p/p_0 allant jusqu'à 0,80. La branche de courbe en trait plein représente la variation de conductance au cours de la première admission de vapeur d'eau. La droite en traits pointillés correspond au pompage de la vapeur d'eau au cours du premier cycle. On constate que, pour un même clivage, si l'on recommence l'expérience d'admission de vapeur d'eau, les points expérimentaux ne se placeront plus sur la courbe en trait plein, mais sur la droite en pointillés et ceci pour plusieurs expériences successives d'admission d'eau suivie de pompage.

Simkovich ([9]), en étudiant la conductance d'échantillons de NaCl ([10]) en fonction de p/p_0 (H_2O), propose une loi linéaire du type

$$\log \frac{1}{R} = m \log \frac{p}{p_0},$$

m étant le nombre *moyen* de coordination des ions Na ou Cl solvatés. Cette loi linéaire n'est valable que si la loi d'action de masse s'applique, c'est-à-dire si le degré de recouvrement de la surface par les ions solvatés adsorbés n'est pas trop grand.

Nous avons tracé les courbes log $1/R$ en fonction de log p/p_0 correspondant, d'une part au clivage frais (courbe en trait plein de la figure 2),

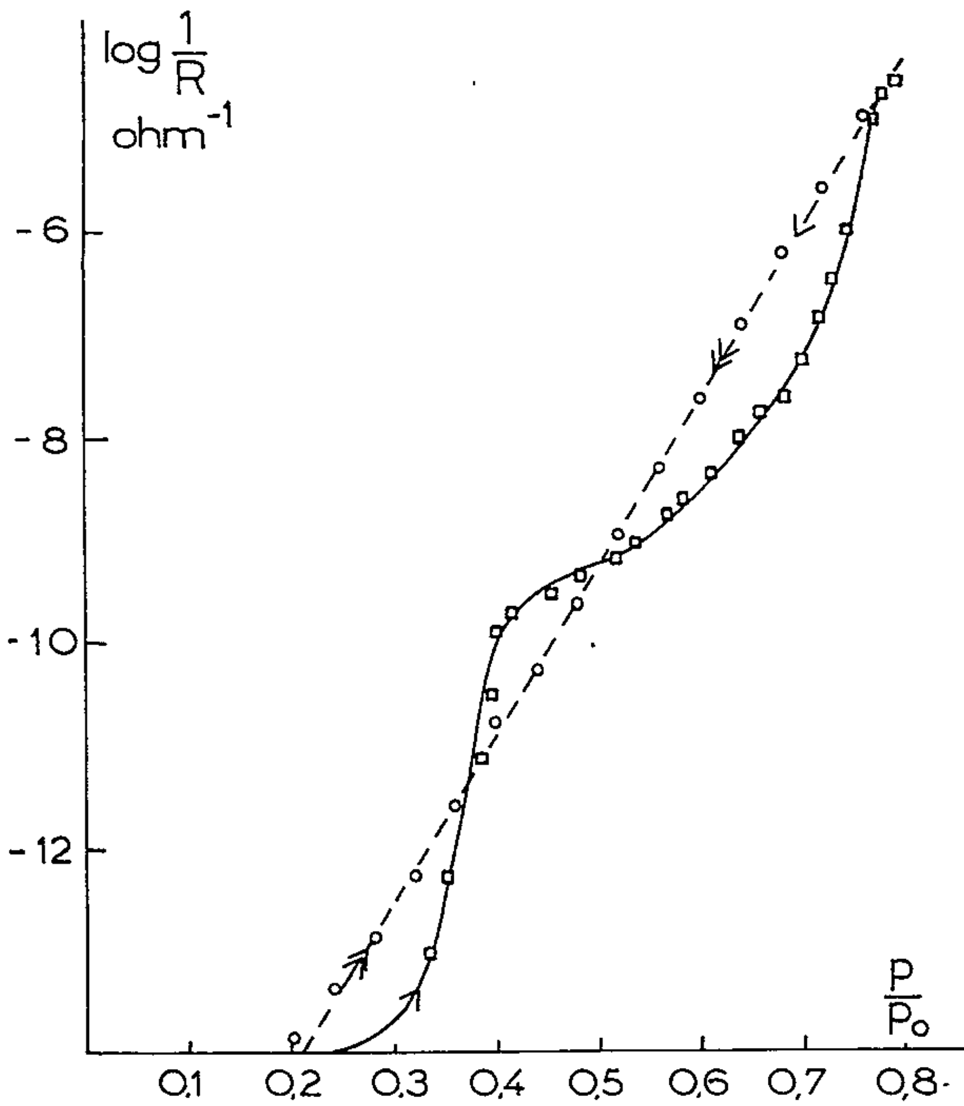


Fig. 2.

d'autre part au clivage ayant déjà subi un cycle complet avant d'être exposé à nouveau à la vapeur d'eau (courbe en traits pointillés de la figure 2). Les valeurs de *m* trouvées dans ce dernier cas, bien que plus fortes, sont comparables à celles de Simkovich et varient dans le même sens. Au contraire, pour le clivage frais, on obtient des résultats différents de ceux de Simkovich (tableau I).

TABLEAU I.

m (clivage frais)	—	50	5	14	45	—
p/p_0	—0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,6—0,7—0,8—					
m (Simkovich)	—	3	5	10	—	

La valeur de $m = 50$ obtenue pour $p/p_0 \leq 0{,}40$ est anormalement grande, ce qui signifie que la loi d'action de masse ne peut pas s'appliquer. Dans le domaine de pression tel que $0{,}35 < p/p_0 < 0{,}40$, on observe une variation très brutale de la conductance (courbe en trait plein de la figure 2). Celle-ci est multipliée par un facteur 10^4, alors que la variation relative

de pression n'est que de 1/8. Or nous pouvons écrire ([8]) pour l'échantillon considéré :

$$\frac{1}{R} = Knu,$$

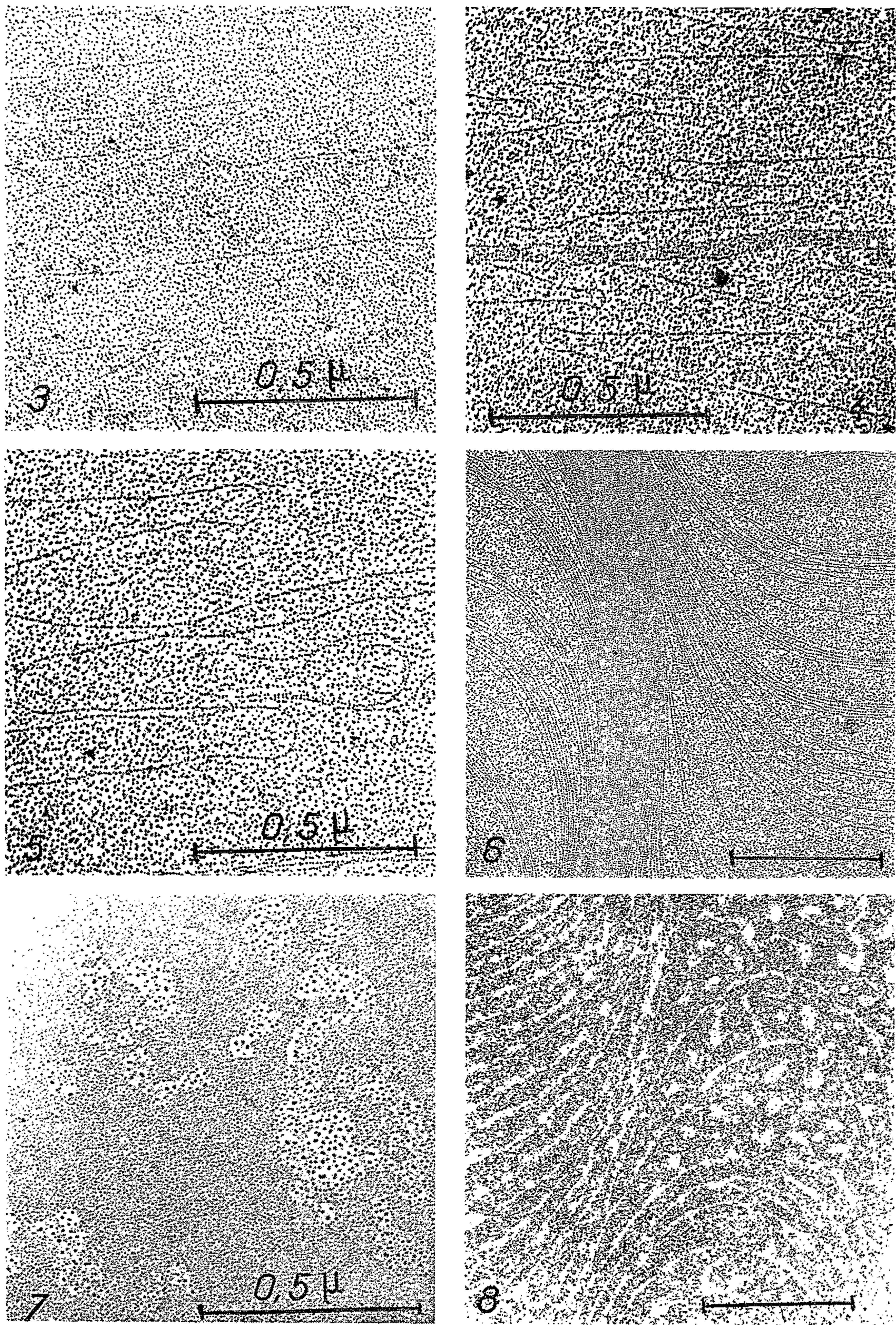
n étant le nombre de porteurs de charge (ions solvatés) et u la mobilité de ces ions; K est une constante dépendant des dimensions de l'échantillon.

TABLEAU II.

Clivage sous vide.............	Figure 3	Gradins très rares formant des angles vifs, or monodispersé
$\frac{p}{p_0}$ très faible ($\simeq 2/10$ torr)...	-	Id.
$\frac{p}{p_0} = 0,10$....................	-	Gradins très rares à angles arrondis, or monodispersé
$\frac{p}{p^0} = 0,21$....................	Figure 4	Id.
$\frac{p}{p_0} = 0,30$....................	» 5	Gradins peu denses, les angles deviennent des boucles, or monodispersé
$\frac{p}{p_0} = 0,42$....................	» 6	Gradins très denses, figures identiques à celles obtenues par clivage à l'air, or monodispersé
$\frac{p}{p_0} = 0,55$....................	-	Figures identiques à celles obtenues par clivage à l'air
$\frac{p}{p_0} = 0,75$....................	Figure 7	Effacement des gradins (disparition des décorations), or polydispersé réparti par domaines
$\frac{p}{p_0} > 0,75$....................	-	Identique à la précédente mais les domaines s'agrandissent

Pour expliquer la variation brutale de 1/R dans ce domaine il faut admettre une augmentation considérable de la mobilité u des ions solvatés, puisque n doit varier d'une manière continue avec p/p_0. La même interprétation peut s'appliquer à la région de la courbe correspondant à $0,68 < p/p_0 < 0,79$. Nous pouvons donc supposer que, pour un clivage frais, une importante réorganisation de la surface doit prendre place lorsque p/p_0 est voisin de 0,40 puis de 0,75 (au contraire, pour le clivage ayant déjà subi une adsorption d'eau suivie d'une désorption, on n'observe pas ces variations rapides de la conductance; la courbe est monotone, ce qui implique qu'aucune réorganisation ne se produit brutalement).

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons observé au microscope électronique la topographie du clivage correspondant à différents points des courbes des figures 1 et 2. On opère de la façon suivante : le cristal


3
0,5 µ
4
0,5 µ
5
0,5 µ
6
7
0,5 µ
8

est clivé sous vide (3.10^{-5} torr) puis soumis à l'action progressive de l'eau de façon à décrire la courbe en trait plein de ces figures jusqu'à une certaine valeur de p/p_0. Ensuite, le vide est rétabli progressivement jusqu'à la valeur de départ. L'évaporation d'or, puis celle de carbone, sont alors effectuées. Le tableau II résume les résultats obtenus.

On a vérifié que, pour chacune des valeurs de $p/p_0 \geqq 0{,}4$, la topographie de la face de clivage est stable. En effet, un temps de pompage prolongé ou le chauffage du cristal à 130° ne modifient pas les résultats obtenus.

Si, au lieu de rétablir lentement le vide dans la cloche jusqu'à la valeur de départ, on pompe rapidement pendant un temps court et si l'évaporation d'or est effectuée dans un vide médiocre ($\simeq 10^{-4}$ torr), on retrouve les figures d'interdiction déjà signalées [4]. Les contours de ces figures reproduisent tous les types (*fig.* 3 à 6) de décoration. La figure 8 montre, par exemple, une des figures d'interdictions obtenue pour $0{,}4 < p/p_0 < 0{,}6$ dont les contours sont identiques à ceux de la figure 6. Ceci confirme que les plages interdites sont bien occupées par des groupes de molécules d'eau. Grâce au retard apporté à leur désorption (courbe en traits pointillés de la figure 1), celles-ci peuvent être mises en évidence par l'absence sélective d'or.

Ce phénomène d'interdictions est entièrement réversible, il disparaît au cours d'un pompage prolongé ou par chauffage à 130° en restaurant le type correspondant de décorations : c'est donc une indication de la présence de molécules d'eau non encore désorbées.

Notons qu'il ne s'agit évidemment pas d'un « artefact » correspondant au départ accidentel de cristaux d'or dans l'eau de dissolution de NaCl. En effet :

1° Les interdictions ne sont jamais des plages privées d'or réparties au hasard, elles reproduisent toujours très exactement le dessin des gradins.

2° Lorsque les interdictions apparaissent, l'or qui subsiste n'est plus monodispersé mais polydispersé et floculé (*fig.* 8), ce qui implique que la fraction de monocristaux qui aurait dû se déposer sur les gradins est allée grossir les germes déposés sur la surface plane.

3° Lorsque la fixation de vapeur d'eau se fait après l'évaporation d'or [5], celui-ci est manifestement déplacé sur une courte distance.

4° Les plages comportant un certain nombre d'empreintes vidées de leurs monocristaux d'or ne s'observent jamais lorsque la réplique transfert est obtenue par dissolution lente du support. Ce phénomène n'apparaît que lorsqu'on sépare trop rapidement la réplique du cristal (par exemple par arrachage à sec).

Le présent travail montre que l'adsorption progressive de vapeur d'eau sur une face de clivage de NaCl modifie très profondément la topographie de cette dernière. Tant que la pression de vapeur ne dépasse pas 2/10 torr, la surface du cristal est parcourue par de rares gradins de clivage et de glissement séparés par des régions planes (ce qu'indique la présence de monocristaux d'or monodispersés). Lorsque le taux d'humidité croît, une réorganisation de la surface à petite échelle commence, les angles entre les gradins s'arrondissent. Pour une valeur critique de $p/p_0 \simeq 0{,}4$, toute la surface se réorganise brusquement pour donner un chevelu très dense de gradins monoatomiques qui demeurent sans changement appréciable jusqu'à la seconde valeur critique de $p/p_0 \simeq 0{,}75$. Pour cette valeur, tous les gradins disparaissent brusquement. Les deux valeurs critiques de p/p_0 que nous venons de signaler correspondent l'une et l'autre à une brusque croissance de la conductance de surface de NaCl que nous avons déjà

attribuée à une brusque augmentation de la mobllité des ions solvatés, conduisant, par conséquent, à la création ou à l'effacement d'un grand nombre de gradins. Entre ces deux valeurs, l'adsorption d'eau suit la loi linéaire déja admise par Simkovich.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Ceux-ci s'effacent pour $p/p_0 \simeq 0{,}75$.

(2) G. A. BASSET, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 1042.

(3) C. SELLA, P. CONJEAUD et J. J. TRILLAT, 4e *Congrès intern. Microsc. électr.*, Berlin, Springer-Verlag, 1, 1958, p. 508; P. COUJEAUD et C. SELLA, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 1680.

(4) H. BETHGE et W. KELLER, *Z. Naturforschg.*, 15 *a*, 1960, p. 271.

(5) M. HUCHER et A. OBERLIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3081 et *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 165.

(6) H. BETHGE, G. KASTNER et M. KROHN, *Z. Naturforschg.*, 16 *a*, 1961, p. 321; H. BETHGE, W. KELLER et V. SCHMIDT, *Jena Review*, 2, 1962, p. 58.

(7) J. JAUNET, C. SELLA et J. J. TRILLIAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 135; J. JAUNET, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 23 avril 1964.

(8) A. ART, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 67.

(9) G. SIMKOVICH, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1001.

(10) Ces échantillons ont été polis à l'aide d'un chiffon mouillé puis séchés à l'étuve.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

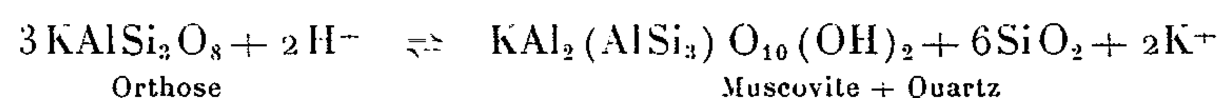
MINÉRALOGIE — *La muscovitisation des granites de la Pierre-qui-Vire (Yonne, Nièvre) et d'Échassières (Allier).* Note (*) de MM. **Jean Lameyre** et **Maurice Roques**, présentée par M. Jean Wyart.

La composition modale de ces granites montre que les réactions expérimentales de muscovitisation métasomatique rendent compte de la muscovitisation naturelle et de la greisenification. La muscovitisation modifie la composition chimique initiale qui correspond à un minimum thermique pour de hautes pressions d'eau et entraîne son glissement vers les minimums de basses pressions.

Dans les granites à deux micas des massifs de la Pierre-qui-Vire et d'Échassières, on observe un remplacement des perthites par une association d'aspect kelyphitique de quartz et de muscovite. Gates et Scheerer ([1]) ont décrit un remplacement de l'albite par la même association. Cet aspect de la muscovitisation paraît limité aux roches où le phénomène est embryonnaire et, le plus souvent, la muscovite et le quartz constituent des plages distinctes. Il n'existe plus alors de preuve directe de l'origine feldspathique de la muscovite et de sa nature secondaire.

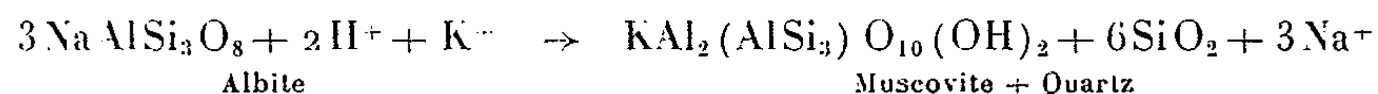
Cependant, l'étude modale des granites à deux micas de la Pierre-qui-Vire et d'Échassières met en évidence une relation entre les proportions du quartz, des feldspaths, et de la muscovite. Ces minéraux constituent de 95 à 99 % du volume des roches analysées. Le reste consiste en biotite, minéraux opaques, et en une faible proportion, 0,5 % environ, de cordiérite transformée en pinite et en gigantolite qui ont été comptées en cordiérite. La séricite — trop fine — des albites a été systématiquement négligée dans le comptage de la muscovite. La répartition des compositions modales sur un diagramme triangulaire (*fig.*) montre qu'en moyenne 10 vol de feldspaths sont remplacés par 5 vol de quartz et 5 vol de muscovite.

Ces proportions sont conformes aux résultats de Hemley ([2]) qui a réalisé la transformation métasomatique de l'orthose et montré que la réaction :



$$\underset{\text{Orthose}}{3\,KAlSi_3O_8} + 2\,H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{Muscovite + Quartz}}{KAl_2(AlSi_3)\,O_{10}(OH)_2 + 6\,SiO_2} + 2\,K^+$$

était essentiellement sous la dépendance du rapport K^+/H^+ dans la solution. L'albite peut se transformer en muscovite par la réaction :



$$\underset{\text{Albite}}{3\,NaAlSi_3O_8} + 2\,H^+ + K^+ \rightarrow \underset{\text{Muscovite + Quartz}}{KAl_2(AlSi_3)\,O_{10}(OH)_2 + 6\,SiO_2} + 3\,Na^+$$

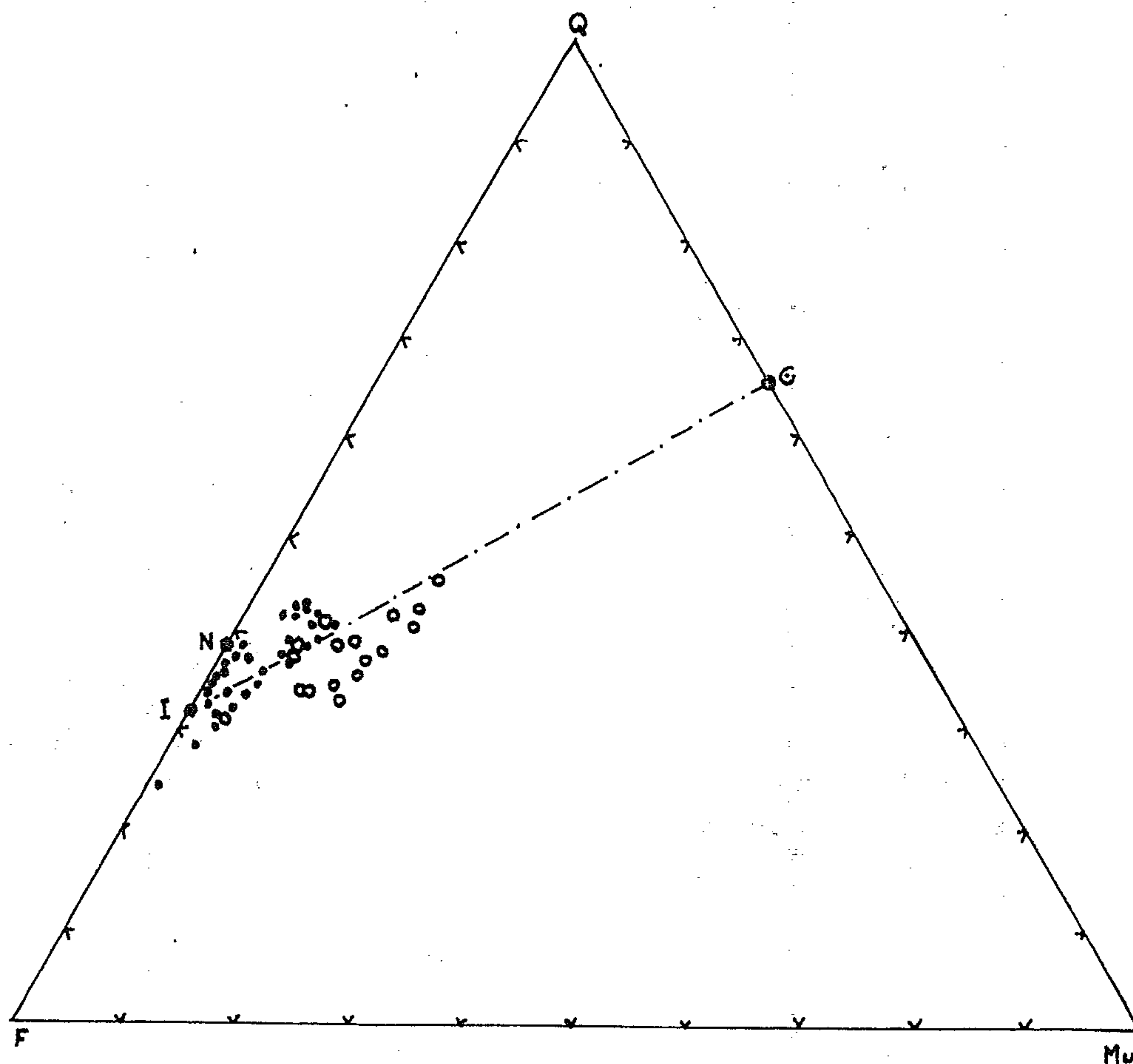
soit indirectement, par une transformation préalable de l'albite en feldspath potassique [([3]), ([4])], soit directement comme vient de le réaliser M. Lagache ([5]).

Étant donné le poids moléculaire et la densité des minéraux en jeu, ces réactions deviennent, exprimées en pourcentage volumétrique :

100 orthoses → 44 muscovites + 41,5 quartz avec une perte de volume de 14,5 %;

et 100 albites → 47,5 muscovites + 45,5 quartz avec une perte de volume de 7 %.

On peut se demander s'il n'est pas possible, à partir de ces données, de reconstituer la composition d'un granite avant sa muscovitisation. Si ces réactions affectent la totalité des feldspaths, elles conduisent à un greisen formé uniquuement de qartz et de muscovite, dans des propor-



Compositions modales des granites d'Échassières (*cercles*) et de la Pierre-qui-Vire (*points*). Q, quartz; F, feldspaths; Mu, muscovite.

tions fixées par la composition du granite initial. Cette greisenification se traduit par la perte d'une partie du potassium et de la presque totalité du sodium [(6), (7)] qui ne peut occuper que 10 % environ des sites de la couche dodécaédrique des muscovites (6). Si la muscovitisation est partielle, ce qui est le cas pour les granites, elle se traduit seulement par une perte de sodium (6), le potassium étant déplacé des feldspaths à la muscovite. Cette transformation aboutit, dans la norme C. I. P. W., à une diminution de l'albite et à une augmentation du quartz et du corindon. L'orthose virtuelle n'est pas affectée, et il est donc possible de reconstituer la composition du granite avant sa muscovitisation.

La composition moyenne des granites étudiés ici fournit les proportions suivantes de quartz et de feldspaths (somme ramenée à 100) :

	Quartz.	Albite.	Orthose.
Norme en poids	39	34	27
» en volume	38,5	34	27,5

Cette norme convertie en volume est représentée, sur la figure, par le point N.

La médiane de l'enveloppe où s'inscrivent les compositions modales recoupe la ligne Q-F en un point correspondant à une composition de 31 % de quartz et 69 % de feldspaths (point I, *fig.*). L'orthose virtuelle n'étant pas affectée par la transformation, la composition du granite initial est :

	Quartz.	Albite.	Orthose.
Volume (%)	31	41,5	27,5
Soit, en poids (%)	31,5	41,5	27

La muscovitisation totale de ce granite conduit à un greisen formé de 32 vol de muscovite et 61,30 vol de quartz, soit une réduction du volume initial de 6,70 %. Si l'on admet que cette réduction est effective, on obtient les proportions de 34,5 % de muscovite et de 65,5 % de quartz (point G, *fig.*), conformes à la composition des greisens naturels (7). Les modes des granites d'Échassières (cercles) et ceux des granites de la Pierre-qui-Vire (points) s'alignent autour de la droite I-G, établie selon les données des expériences sur la muscovitisation métasomatique, et il est donc vraisemblable que ce processus est celui de la muscovitisation naturelle, ainsi que de la greisenification comme le prévoyait P. Lapadu-Hargues (8).

Toutefois, nous n'avons pas observé de granites contenant plus de 18 % de muscovite. Il existe un vide entre le domaine des granites et celui des greisens. L'existence de ce vide semble indiquer que le départ du potassium qui accompagne la greisenification n'est pas progressif.

Le diagramme triangulaire présenté ici appelle une autre remarque. Si l'on projette sur la droite Q-F, parallèlement à I-G, les compositions modales observées, on obtient les compositions initiales. On constate qu'elles se répartissent dans la zone comprise entre les teneurs en quartz de 25 et de 40 %. L'étude de plusieurs massifs de granites à muscovite dans le Massif Central et de leurs différenciations syénitiques accidentelles nous ont montré que ce caractère est général dans cette région. Le développement de la muscovite paraît impliquer une teneur en quartz initiale au moins égale à 25 %. Il atteint son maximum pour des teneurs initiales de l'ordre de 30 %, et diminue ensuite pour les valeurs plus fortes. Ceci a pour effet, en augmentant la quantité de quartz virtuel dans la norme des granites les plus muscovitisés, et à l'origine les moins quartzeux, de concentrer les normes des granites à deux micas.

Les granites d'Échassières et de la Pierre-qui-Vire ont un gisement circonscrit, et leur caractère magmatique initial nous paraît bien établi par la présence de faciès de bordure microgrenus ou aplitiques. Dans leur interprétation pétrogénétique on ne peut pas négliger les modifications de la composition chimique qu'entraîne leur muscovitisation. Et si leur norme moyenne est proche de la composition correspondant au minimum thermique pour des pressions d'eau de l'ordre de 1000 kg/cm² [(9), (10)], leur norme initiale reconstituée rejoint la composition de l'eutectique ternaire placé au minimum thermique pour des pressions d'eau supérieures à 3 600 kg/cm² (9).

On est ainsi curieusement ramené aux conditions prévues par Miyashiro (11) pour la cristallisation de la muscovite primaire. Il est possible qu'une certaine quantité de muscovite, limitée par l'équilibre de l'alumine et des alcalins dans les magmas granitiques [(9), (12)], soit d'origine primaire. Cela paraît être le cas de la muscovite prise en sandwich entre des feuillets de biotite, et incluse dans des phénocristaux de feldspaths ou de quartz.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) L. M. GATES et P. E. SCHERRER, *Amer. Mineralogist*, 48, 1963, p. 1040-1069.
(2) J. J. HEMLEY, *Amer. J. Sc.*, 257, 1959, p. 241-270.
(3) P. M. ORVILLE, *Norsk geol. T.*, 42, 1962, Feldspar vol., part 2, p. 283-316.
(4) J. WYART et G. SABATIER, *Ibid.*, p. 317-329.
(5) M. LAGACHE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3515.
(6) Analyses inédites de F. Cantagrel, J. Orliac, S. Pignide, Département Géologie et Minéralogie, Clermont-Ferrand.
(7) J. M. CANTAGREL, *Thèse Doctorat 3e cycle, Spéc. Pétrogr.*, Clermont-Ferrand, 1963.
(8) P. LAPADU-HARGUES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3726.
(9) O. F. TUTTLE et N. L. BOWEN, *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 74, 1958.
(10) F. CHAYES, *J. Geol.*, 60, n° 3, 1962, p. 207-254.
(11) A. MIYASHIRO, *Japanese J. Geol. Geog.*, 41, 1960, p. 113-120.
(12) J. F. SCHAIRER et N. L. BOWEN, *Amer. J. Sc.*, 253, 1955, p. 681-746.

(Département de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

MINÉRALOGIE. — *Formation latéritique dans la nappe des Préalpes médianes rigides du Chablais.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Vernet** (¹), présentée par M. Jean Wyart.

Dans son Mémoire au Service de la Carte géologique de France, M. Lugeon (²) signale, en 1896 déjà, l'existence d'un bolus ferrugineux dans la région des granges de Chavan, au pied de la Haute Pointe. On atteint cette région en remontant les vallées de la Dranse, puis du Brevon, au-dessus de Thonon.

Dernièrement, il m'a été donné de revoir et d'étudier cette formation. Sa composition minéralogique est apparue alors comme pleine d'intérêt. Elle est la suivante :

Kaolinite : Minéral argileux prédominant, représentant 20 à 80 % de ce sédiment. Sa cristallinité assez basse le place dans les minéraux intermédiaires entre la kaolinite commune et la kaolinite pM.

A l'analyse thermique différentielle, ses pics culminent à des températures inférieures de 20 à 30°C à celles de la kaolinite normale. De plus, le pic exothermique est presque totalement effondré.

La microscopie électronique montre un faciès déchiqueté des paillettes; cet aspect est caractéristique, semble-t-il, de la kaolinite formée en milieu lessivé.

Chlorite : Ce minéral est relativement abondant, sa teneur varie de 10 à 40 %. Un seul, parmi les échantillons étudiés, en est dépourvu.

Illite : 50 % des échantillons seulement en renferment, et toujours en traces. Cette illite semble en voie de dégradation.

Ces minéraux argileux sont accompagnés par les oxydes suivants :

Hématite : Le plus abondant des oxydes de fer est présent dans 50 % des échantillons en proportion relativement élevée 20-30 %.

Goethite : Cet oxyde accompagne généralement l'hématite.

Diaspore : Seuls trois échantillons provenant de l'affleurement situé dans le versant à l'aplomb des granges de Chavan en renferment; sa teneur varie de 10 à 20 %.

Il faut remarquer que les conditions de gisements sont tout à fait défavorables à la récolte d'échantillons indemnes des atteintes de l'altération superficielle. L'exiguïté des affleurements a cependant permis d'observer des horizons plus indurés et de rares traces charbonneuses. Si la teinte générale de ce paléosol est le rouge brique, de nombreuses masses lenticulaires sont vert pâle. Cette décoloration est apparemment due au fait que le toit de ce niveau est constitué par la transgression des couches à *Mytilus* qui sont très riches en débris charbonneux, restes d'une sorte de palmier, le *Zamites renevieri*. Le mur du gisement est constitué par les calcaires dolomitiques du Trias supérieur corrodés par l'altération kars-

tique contemporaine ou précédent le remplissage par le paléosol rouge.

Par commodité, nous appellerons ce paléosol : une latérite. Celle-ci est de genèse quasi autochtone, c'est une formation résiduelle d'altération superficielle des séries sédimentaires marneuses et calcaires du Keuper et du Lias. Nous pensons que l'origine et l'évolution de ses minéraux sont les suivantes :

1° Les formations sédimentaires attaquées par l'altération superficielle sous climat chaud, comme l'indiquent les restes de palmiers, libèrent des minéraux argileux micacés, dont l'illite dégradée est un reliquat. La pyrite est oxydée durant ce processus. Comme le milieu est fortement lessivé, la présence des karsts est suffisamment indicative, l'hydrolyse des silicates est intense et la kaolinite apparaît. Lorsque le drainage est trop fort, une partie de la silice est aussi évacuée et il reste de l'alumine excédentaire qui donne naissance, probablement, à de la gibbsite.

2° La diagenèse ou le métamorphisme amène l'apparition du diaspore à la place de la gibbsite.

3° Des changements dans les conditions de drainage ont permis la néoformation de minéraux argileux plus riches en silice, les chlorites dans le cas particulier, et cette transformation se poursuit probablement de nos jours.

Voici brièvement exposées les conditions d'apparition et d'évolution des principaux minéraux. Il reste maintenant à situer ces phénomènes dans le temps; pour cela, nous ferons appel aux travaux d'autres géologues :

Fr. Ellenberger [(3), (4)] signale un niveau bauxitique à diaspore dans la Vanoise, prolongement vers le Sud-Ouest des Rigides. Ce niveau forme une couche continue reposant sur les calcaires, attaqués par l'érosion karstique, du Trias supérieur et est recouvert par la transgression des couches à *Mytilus* dans lesquelles il a découvert une faune qui lui permet de les attribuer au Dogger.

H. Badoux et G. de Weisse (5) ont trouvé, en Valais, une bauxite à diaspore et boehmite reposant sur le Trias, mais celle-ci est séparée en deux couches par un calcaire lumachellique dont la faune date de l'Argovien. La bauxite du niveau supérieur serait allochtone, selon les auteurs susmentionnés.

Ce deuxième gisement étant proche de celui de Chavan, nous admettrons avec H. Badoux une exondation locale des séries à partir du Lias supérieur et se poursuivant jusqu'à la base du Malm. Dans cette hypothèse, les couches à *Mytilus* seraient le faciès néritique des calcaires noduleux et flammés de rouge de l'Argovien. Cette coloration rouge serait due au remaniement des latérites érodées lors de la transgre ssion.

En résumé, il semble que l'émersion des terres formant, soit une grande plate-forme, soit un archipel (6) s'est effectuée dans le sens : Vanoise-Valais. Plus tard, la transgression de la mer à *Mytilus* qui a progressivement recouvert ces mêmes terres s'est produite également dans le sens : Vanoise-Valais.

....

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Fonds National Suisse de la Recherche scientifique.

(2) M. LUGEON, *Bull. carte géol. Fr.*, 7, n° 49, 1896, p. 1-310.

(3) FR. ELLENBERGER, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 3, 1955, p. 29-32.

(4) FR. ELLENBERGER, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Savoie*) (*Thèse* Impr. Nationale, Paris, 1958, p. 1-561).

(5) H. BADOUX et G. DE WEISSE, *Bull. Soc. vaud. sc. nat.*, 67, n° 300, 1959, p. 169-177.

(6) J.-P. VERNET, *Latérite alumineuse jurassique dans la nappe des Préalpes médianes du Chablais* (*Savoie*), présenté le 29 mai 1964 au Groupe français des Argiles, à Paris.

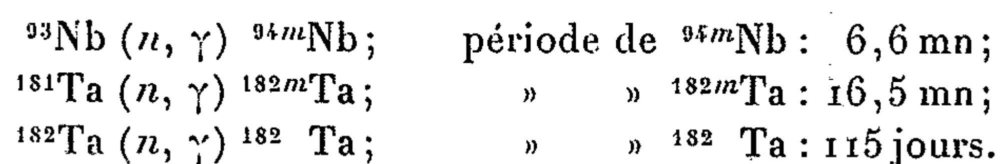
(*Laboratoire des Argiles, Institut de Minéralogie, Université de Lausanne.*)

MINÉRALOGIE. — *Dosage du niobium et du tantale par activation neutronique dans les roches et minerais.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Ricq, Mathieu Capitant** et **Gilbert Troly**, présentée par M. Jean Wyart.

Il existe un grand nombre de méthodes de dosage du tantale et du niobium. Pour la plupart, elles donnent, lorsqu'elles sont appliquées aux minerais, des résultats souvent dispersés. La méthode de dosage par activation neutronique décrite ci-dessous est plus reproductible.

On peut être amené à doser le niobium et le tantale dans des minéraux isolés (columbo-tantalite, pyrochlore, fergusonite, tapiolite, euxénite, æschynite, bétafite, samarskite, etc.), dans des concentrés contenant les minéraux porteurs et d'autres espèces minérales, ou dans des roches (carbonatite, granite hyperalcalin). Les éléments accompagnateurs et les teneurs sont donc très variables; on retrouve presque toujours néanmoins : O, Si, Al, Ca, Mn, Fe, Mg, terres rares, Th, U, W, Sn, Ti.

Lors de l'irradiation avec des neutrons thermiques, les réactions suivantes sont observées :



$^{93}Nb\ (n, \gamma)\ ^{94m}Nb$;	période de ^{94m}Nb :	6,6 mn;
$^{181}Ta\ (n, \gamma)\ ^{182m}Ta$;	» » ^{182m}Ta :	16,5 mn;
$^{182}Ta\ (n, \gamma)\ ^{182}Ta$;	» » ^{182}Ta :	115 jours.

La grande variété des éléments accompagnant le niobium et le tantale provoque des interférences spectrométriques qui nécessitent une séparation chimique. La courte période du ^{94m}Nb et le temps nécessaire à l'élimination de la silice, joints à l'activation trop importante des éléments à forte section de capture (Al, Mn, Na, U, terres rares) incitent à préférer un traitement chimique avant irradiation.

Une attaque par le mélange H_2SO_4, HNO_3, HF est effectuée sur une prise de 50 à 500 mg; en présence d'un résidu, une fusion par Na_2O_2 est pratiquée. Le milieu final est ajusté à H_2SO_4 10 N, HF 12 N, NH_4F_2, 2 N. Le niobium et le tantale sont isolés par extraction à la méthylisobutylcétone et réextraction à l'eau oxygénée 10 %. La solution est rendue légèrement fluorhydrique et l'eau oxygénée détruite. Le rendement de l'extraction a été mesuré dans différentes matrices à l'aide des traceurs ^{95}Nb et ^{182}Ta, il est supérieur à 99,5 %.

L'irradiation de l'échantillon et des témoins est faite à l'aide d'un pneumatique, dans un flux de $4 \cdot 10^{12}$ n/cm²/s dans le réacteur *Mélusine* du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. Le temps d'irradiation varie de 30 s à 10 mn suivant les teneurs.

L'activité du ^{94m}Nb est mesurée dès la fin de l'irradiation et sa décroissance suivie. Celle du ^{182}Ta est mesurée ultérieurement.

Les comptages sont faits à l'analyseur d'amplitudes multicanal à mémoire. Un cristal de Na I de 3″×3″ équipe le détecteur.

Le ^{94m}Nb est dosé à l'aide de la raie d'énergie 16,8 keV et le ^{182}Ta à l'aide de la raie d'énergie 67 keV.

Le tungstène n'est pas totalement séparé au cours de l'extraction et provoque une erreur sur le dosage du tantale à l'aide de la raie 67 keV; lorsque le tungstène est présent, le tantale est dosé à l'aide de bande d'énergie de 1,12 à 1,23 MeV.

La reproductibilité de la méthode a été vérifiée sur des prises différentes du même échantillon (tableau I) et par l'analyse d'échantillons obtenus en diluant une columbo-tantalite préalablement dosée dans des matrices de composition minéralogique variable sans niobium et sans tantale (tableau II).

TABLEAU I.

Nature minéralogique.	Nb_2O_5 (%). 1.	Nb_2O_5 (%). 2.	Ta_2O_5 (%). 1.	Ta_2O_5 (%). 2.
Columbo-tantalite	26,50	26,60	53,75	53,45
Granite hyperalcalin	0,079	0,075	0,0041	0,0058
	0,064	0,064	0,0035	0,0035
	0,104	0,100	0,0065	0,0067

TABLEAU II.

Nature minéralogique.	Nb_2O_5 (%) théorique.	Nb_2O_5 (%) dosé.	Ta_2O_5 (%) théorique.	Ta_2O_5 (%) dosé.
Columbo-tantalite + mélange 1 (*)	3,58	3,55	7,24	7,10
Columbo-tantalite + mélange 1 (*)	0,705	0,73	1,42	1,40
Columbo-tantalite + mélange 2 (**)	0,705	0,72	1,42	1,43

(*) Mélange 1 : amphibole, cassitérite, disthène, épidote, grenat, magnétite, pyrite, rutile, staurotide, tourmaline, wolfram, zircon.

(**) Mélange 2 : apatite, béryl, cassitérite, fluorine, mispickel, monazite, wolfram, zircon.

La méthode a été comparée à d'autres sur les standards suivants :

A : Columbo-tantalite de l'U. S. Geological Survey [(2), (3), (4)].

B : Id. (tableau III).

C : Columbo-tantalite du Bureau de Recherches géologiques et minières.

D : Tapiolite, id.

E : Columbite, id. (tableau IV).

L'homogénéité et la teneur de ces trois derniers échantillons ont été établies sur différents prélèvements à l'aide du microanalyseur électronique du Professeur Castaing (5), la teneur a également été obtenue par fluorescence X.

La méthode décrite de dosage du niobium et du tantale se révèle très reproductible, la concordance est bonne avec les méthodes suivantes : colorimétrie, microanalyseur électronique, fluorescence X et elle est indif-

férente aux compositions variées des échantillons. Elle est applicable, en outre, à des teneurs allant de quelques dizaines de g/t à quelques dizaines de pour-cent. Ce sont précisément les conditions rencontrées dans les roches et les minerais.

TABLEAU III.

Numéro du standard.		Méthode de Schoeller.				Méthode de Schoeller modifiée.	Méthode Marignac.	Colorimétrie.	Méthode Cumminghan.	Activation neutronique.
A.	Nb_2O_5 %...	9,48	11,2	16,26	9,4	22,73	10,41	9,15	12,62	9,10
	Ta_2O_5 %...	73,2	71,87	76,87	71,6	55,53	70,53	69,05	69,78	70,60
B.	Nb_2O_5 %...	26,0	25,53	40,82	22,2	34,84	22,73	20,90	25,66	21,15
	Ta_2O_5 %...	52,0	50,62	37,62	52,9	42,60	54,46	52,76	52,18	51,50

TABLEAU IV.

Numéro du standard.		Microanalyseur électronique.	Activation neutronique.	Fluorescence X.
C.	Nb_2O_5 %........................	37,19	37,75	38,20
	Ta_2O_5 %........................	40,78	40,90	42,00
D.	Nb_2O_5 %........................	6,58	6,40	7,10
	Ta_2O_5 %........................	75,95	74,80	77,10
E.	Nb_2O_5 %........................	70,95	70,80	70,70
	Ta_2O_5 %........................	5,98	6,45	6,90

(*) Séance du 22 juin 1964.

(¹) M. H. Cockbill, *The determination of tantalum and niobium, a review*, 87, 1962, p. 611-629.
(²) R. H. Akinson, J. Steigman et C. F. Hiskey, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 477.
(³) J. I. Dinnin, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1803.
(⁴) F. S. Grimaldi et Marian M. Schneppe, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 2046.
(⁵) R. Castaing et J. Deschamps, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1506.

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières et Société Atome Industriel.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le volcanisme du synclinal de Saint-Antonin (Alpes-Maritimes) et sa place dans la Série stratigraphique.* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Les « Sables de Saint-Antonin » comprennent deux séries superposées de grès et poudingues. La deuxième recouvre la première en discordance accusée et montre un retour à une sédimentation argileuse. C'est à cette série supérieure qu'est associé le volcanisme. L'ensemble est engagé dans la structure synclinale. Hypothèses sur l'âge et la signification tectono-orogénique de ce volcanisme.

J. Goguel a montré en 1952 [1] que les galets de roche volcanique inclus dans les poudingues tertiaires du synclinal de Saint-Antonin provenaient d'une formation volcanique en place, qu'il décrivait comme interstratifiée dans les sables oligocènes. A la suite d'une observation qui semblait conduire au contraire à considérer des tufs volcaniques discordants sur leur substratum détritique, dans la région de Collongues (1958), un examen de l'ensemble des formations tertiaires du synclinal m'a permis de mieux préciser la question.

Les marnes priaboniennes passent, graduellement en général, brutalement vers l'Est, à une formation de grès friables clairs, dans lesquels s'insèrent de nombreux bancs lenticulaires de poudingues. Ceux-ci ne contiennent pas d'éléments de roches volcaniques locales.

A cette première série détritique grossière se superpose une autre série détritique marquée par un retour de la sédimentation argileuse, avec un développement inégal, localement important en divers secteurs, d'une formation d'argiles sableuses interstratifiées avec des grès argileux par alternances régulières. Cette deuxième série renferme de plus des bancs de poudingues et de gros bancs de grès; ces derniers, renfermant ou non des galets, sont d'une couleur caractéristique brun verdâtre à bleuâtre, très terne, et paraissent admettre partout au moins de minces passées ou lentilles argileuses. Des lentilles argileuses ne sont pas rares non plus dans les poudingues, et en d'assez nombreux points il existe des argiles à galets.

C'est dans cette série détritique supérieure que s'insère, dès la base semble-t-il, la formation volcanique, et c'est parmi ses galets que se retrouvent, très souvent en forte proportion ou prédominants, les galets en provenant (parfois énormes : plusieurs mètres cubes); certains de ces éléments volcaniques ont d'ailleurs des aspects manifestes de bombes volcaniques.

Les affleurements de la formation volcanique reconnus s'étendent parallèlement à l'axe du synclinal sur 13 km, selon une traînée discontinue tendant à se dédoubler, et couvrant environ 1 km^2 (surtout concentrés entre Collongues et la Rochette). Il s'agit essentiellement d'un tuf à bloc de lave massive [andésite augitique à amphibole [2]], certaines zones étant peut-être formées entièrement de lave massive. Une partie de ces

tufs est la matrice d'un poudingue à galets polygéniques et il existe des formations d'apparence encore plus hybride.

Enfin, l'ensemble de la formation volcano-détritique supérieure repose en discordance marquée sur un substratum diversement érodé, qu'elle ravine (étant elle-même le siège de ravinements intraformationnels). A l'Ouest, à partir du ruisseau de Fontane, les tufs volcaniques et poudingues associés ne reposent plus que sur d'ultimes petits lambeaux de grés clair de la première série détritique grossière (avec leurs poudingues associés), puis entièrement sur les marnes prianoniennes verticales, dans lesquelles ils ne sont que superficiellement pincés.

Vers l'Est aussi la série détritique grossière inférieure s'amincit considérablement (au Nord-Est de Saint-Antonin) pour disparaître à nouveau (au Nord du village) le long du ruisseau de Saint-Laurent : des poudingues riches en galets volcaniques de la série supérieure viennent encore reposer sur les marnes nummulitiques en forte discordance angulaire. Il est d'ailleurs probable que le contact des poudingues à éléments volcaniques et argiles associées avec les calcaires nummulitiques eux-mêmes le long de la route de Saint-Antonin à Rourebel est dû à la même érosion du substratum de la formation volcano-détritique poussée plus loin; ceci serait sans doute alors en rapport avec l'énergique écaillage manifesté ici dans la disposition du Nummulitique et du Crétacé supérieur.

Cependant la discordance est en grande partie masquée par les effets du plissement ultérieur qui a engagé l'ensemble des deux formations détritiques grossières dans une structure synclinale de style isoclinal, ou au moins très vigoureuse, sauf aux extrémités, est et ouest, de la bande d'affleurements.

En l'absence actuelle de données paléontologiques (les argiles associées au volcanisme restent à étudier à ce point de vue plus particulièrement), la présence d'une discordance fortement marquée entre la série des sables clairs et l'ensemble volcano-détritique sus-jacent est importante pour tenter de situer la manifestation volcanique. Seuls les sables clairs seraient oligocènes. L'épisode volcanique, encadré par deux phases tectoniques vigoureuses, pourrait dater du Miocène inférieur, comme le volcanisme du littoral alpin maritime.

Ce volcanisme jalonnerait une zône de suture, siège momentané de distensions dans l'écorce entre un socle provençal et un socle alpin, vers l'époque où, l'arc alpin accentuant sa surrection, se préparait au Sud l'effondrement d'une chaîne provençalo-corse, selon une hypothèse déjà émise ([3]).

(*) Séance du 15 juin 1964.
([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2211.
([2]) A. F. de Lapparent, 1938, d'après les galets des poudingues.
([3]) *Cf.* J. Bourcart et Ph. H. Kuenen, div. publ.

(Laboratoire de Géologie-Minéralogie, Facultés des Sciences de Grenoble.)

GÉOLOGIE. — *Sur la structure de la vallée d'Arazas, au Sud du massif du Mont-Perdu (Pyrénées aragonaises, Espagne).* Note (*) de M. **Pierre Souquet**, transmise par M. Marcel Casteras.

Sur la bordure méridionale de la Zone primaire axiale, en avant du front de la nappe de recouvrement de Gavarnie, depuis longtemps mise en évidence par Bresson ([1]), les terrains crétacés et nummulitiques du massif du Mont-Perdu sont reployés dans une cascade de plis couchés au Sud, minutieusement étudiés par P. Misch ([2]) et L. Mengaud ([3]). Le pli le plus méridional et en même temps le plus profond s'observe dans la vallée d'Arazas (ou vallée d'Ordesa) où Dalloni ([4]), puis Ch. Jacob et L. Mengaud ([5]) ont montré que les calcaires maestrichtiens, roux, des hautes falaises de cette vallée sont compris entre des calcaires blancs de l'Éocène qui forment à la fois les escarpements les plus élevés et les entablements les plus bas. Ce doublement de la série était expliqué par les derniers auteurs cités à l'aide d'un grand pli couché au Sud. Par la suite M. G. Rutten ([6]) a invoqué des dislocations tangentielles pour rendre compte de la disposition localement verticale de certaines assises maestrichtiennes. Récemment, lors de l'édition de la Carte géologique de la province de Huesca ([7]), E. Alastrue, A. Almela et J. M. Rios ont cependant adopté la première interprétation. Des observations récentes m'amènent à présenter une nouvelle conception de la structure de la vallée d'Arazas.

Les calcaires éocènes du fond de la vallée d'Arazas qui, dans l'interprétation actuellement admise, sont considérés comme appartenant au flanc inverse du pli couché se présentent en réalité en disposition normale. Ces calcaires constituent le seuil conduisant au Parc national d'Ordesa et, plus à l'Ouest, le cañon du rio Ara. Ils plongent d'environ 30° au Sud et présentent, de bas en haut, la succession rapportée ci-dessous.

Danien :

— calcaires lithographiques ou conglomérés, en petits bancs.

Montien-Landénien :

— calcaires gréseux à stratification entrecroisée;

— calcaires sombres, à Algues, *Operculina heberti* et *Discocyclina seunesi*;

— calcaires sublithographiques à Mélobésiées, *Pseudolithothamnium album* et *Planorbulina*;

— calcaires sombres à Milioles, petites Alvéolines et *Fallotella alavensis*;

— calcaires gréseux à stratification entrecroisée.

Cuisien :

— calcaires à silex, en petits bancs, pétris d'Alvéolines, associées à des Operculines et des Nummulites; ces calcaires deviennent gréseux à leur partie supérieure où ils se chargent même de dragées de quartz.

L'âge de chacun des niveaux de cette succession n'est peut-être pas parfaitement précisé; mais l'ordre de superposition des couches est bien établi et c'est là l'essentiel, puisque, de cette analyse, il ressort que les

calcaires du fond de la vallée d'Arazas se disposent en une série normale, étagée sur la totalité de l'Éocène inférieur. Les critères de polarité observables dans les couches gréseuses entrecroisées confirment cette disposition.

La série éocène, normale, reconnue dans le fond de la vallée d'Arazas, est surmontée, suivant un plan de contact incliné de 20° au Sud, par un grand pli couché dont la charnière frontale est bien visible dans la cluse du rio Ara, au Nord de Torla. Le cœur du pli est formé de calcaires gréseux à Orbitoïdes du Maestrichtien, au-dessus d'un flanc inverse réduit à une seule assise de calcaires montiens et landéniens. Le flanc normal comporte une série éocène régulière qui monte jusqu'au Flysch lutétien, très largement développé, plus au Sud, dans le Synclinal tertiaire de l'Aragon.

La charnière du pli couché s'observe encore, plus à l'Est, dans les falaises méridionales de la vallée d'Arazas où des calcaires gréseux du Maestrichtien, dans le Mirador del Rey, puis des calcaires dolomitiques à *Nummofallotia cretacea* et *Siderolites vidali* du Santonien à Campanien, en face du cirque du Cotatuero, s'organisent pour dessiner une voûte directement en contact avec les calcaires à Alvéolines du Cuisien qui terminent la série normale sous-jacente.

L'important chevauchement ainsi mis en évidence se retrouve avec une grande netteté dans les falaises septentrionales de la vallée, sous le massif de l'Escuzana, du Salarous et de l'Arruebo. Les splendides murailles de la vallée d'Arazas entaillent, en effet, une série qui va du Flysch lutétien aux calcaires gréseux maestrichtiens, dans le cirque de Salarous, et aux calcaires santoniens ou campaniens à *Monolepidorbis sanctæ-pelagiæ*, dans le cirque du Cotatuero. Sur toute son étendue cette série normale, subhorizontale, surmonte directement les calcaires cuisiens à Alvéolines de la série sous-jacente, elle aussi en disposition normale et à plongement régulier au Sud.

Ainsi la partie supérieure du massif d'apparence tabulaire, entaillé par la profonde vallée d'Arazas, se révèle décollée et glissée vers le Sud, en un vaste anticlinal couché, à flanc inverse presque complètement étiré.

La mise en évidence d'un chevauchement de cette importance dans la vallée d'Arazas souligne le rôle prépondérant que jouent les décollements et les glissements en direction du Sud dans la tectonique de la couverture méridionale de la Zone primaire axiale.

Mais cette découverte peut conduire à une interprétation nouvelle en ce qui concerne la structure d'ensemble du massif du Mont-Perdu. En effet, les calcaires éocènes autochtones qui, dans le fond des vallées d'Arazas et du rio Ara, présentent une disposition normale, s'intègrent à une série régulière comportant, en amont du pont Santa-Helena, des calcaires gréseux maestrichtiens, puis, à Boucharo, des calcaires à Hippurites, en contact avec les terrains paléozoïques de la Zone axiale. Au-dessus, la série chevauchante se met en continuité, vers le Nord, avec les terrains qui, dans la haute région du Mont-Perdu, dessinent des replis de plus en plus serrés, avant de s'appuyer à la fois sur la nappe de recouvrement de Gavarnie et

sur son substratum, suivant une surface de contact anormal, plongeant, dans le cirque de Gavarnie, de 60° au Sud. Par contre, le décollement, identifié dans la vallée d'Arazas, s'amortit en direction de l'Ouest, dans la Sierra de Tendeñera; la charnière frontale du pli couché se surélève en effet et disparaît en hauteur dans la Peña de Otal, tandis que les assises crétacées et nummulitiques, horizontales et redoublées plus à l'Est, ne constituent plus qu'une seule série, subverticale, sur le front de la Zone primaire axiale.

Le dispositif chevauchant mis en évidence dans la vallée d'Arazas se développe donc à l'Est du méridien de la Peña de Otal, c'est-à-dire précisément sur le front de la nappe de Gavarnie. Il paraît, de ce fait, raisonnable de le mettre en relation avec cette nappe de recouvrement. Aussi peut-on songer à considérer la série chevauchante de la vallée d'Arazas comme la couverture du Paléozoïque charrié, couverture qui aurait glissé vers le Sud, pour s'enfoncer comme un coin dans le Flysch du Synclinal tertiaire de l'Aragon.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) A. Bresson, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 14, n° 93, 1903, p. 238.

(2) P. Misch, *Beitr. Geol. westl. Mediterrangeb.*, n° 13 (*Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys.*, K 1, III F., H. 12, 1934, p. 130).

(3) L. Mengaud, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 199, 1938, p. 197-223.

(4) M. Dalloni, *Thèse*, Paris, 1910, p. 402.

(5) Ch. Jacob et L. Mengaud, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 660.

(6) M. G. Rutten, *Estudios geológicos*, 12, 1955, p. 21.

(7) E. Alastrue, A. Almela et J. M. Rios, *Inst. geol. y min. España*, 1957, p. 155.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 1er juin 1964.)

Note présentée le 25 mai 1964, de M. *Georges Courty*, Sur la répartition des faciès dans la couche principale du minerai de fer ordovicien normand :

Page 5498, 1re ligne, *au lieu de* composante d'un épisode sédimentologique, où il est indépendant des..., *lire* composante d'un épisode sédimentologique, où il est *interdépendant* des....

OCÉANOGRAPHIE. — *La répartition des fonds sous-marins dans le vestibule du Goulet de Brest.* Note (*) de M. **Félix Hinschberger**, présentée par M. André Gougenheim.

En juillet 1962, 147 dragages sédimentologiques ont été exécutés à bord du *Kornog* (1), à la sortie de la rade de Brest, dans l'élargissement compris entre l'anse de Bertheaume et l'anse de Camaret, qu'on peut appeler le vestibule du Goulet.

La carte bathymétrique, assez mouvementée, semble en relation avec l'alternance de bandes de quartzites, jalonnées par des hauts-fonds, et de schistes plus facilement évidés qui correspondent aux vallées sous-marines. Une série de plongées pour identifier les hauts-fonds rocheux est en cours; elle permettra de préciser la carte géologique hypothétique actuelle (2).

L'analyse des sédiments récoltés (*figure*) fait ressortir plusieurs contrastes :

1° La vallée sous-marine qui prolonge la passe Nord du Goulet, bien dessinée en dessous de l'isobathe 30 m, présente un contraste entre l'Est et l'Ouest. *A l'Est*, à la sortie du Goulet où, bien qu'en amont, on trouve les plus grandes profondeurs (plus de 50 m), ont été recueillis des cailloutis abondants, parfois mêlés à du sable. Ainsi l'un des dragages a ramené une soixantaine de cailloux de longueurs comprises entre 2 et 20 cm, formés pour les 2/3 de grès, quartzite et gneiss très anguleux (indice d'émoussé : 219) et pour 1/3 de plaquettes de schiste très minces (indice d'aplatissement : 10). Tous ces éléments, encroûtés d'organismes sur toutes leurs faces, ne semblent pas être souvent remués actuellement.

A l'Ouest, la vallée sous-marine, moins profonde, est recouverte de sédiments plus fins. Cette opposition semble en rapport avec les courants de marée, violents dans le Goulet et à sa sortie (ils peuvent atteindre 4,5 nœuds en surface), plus faibles au large.

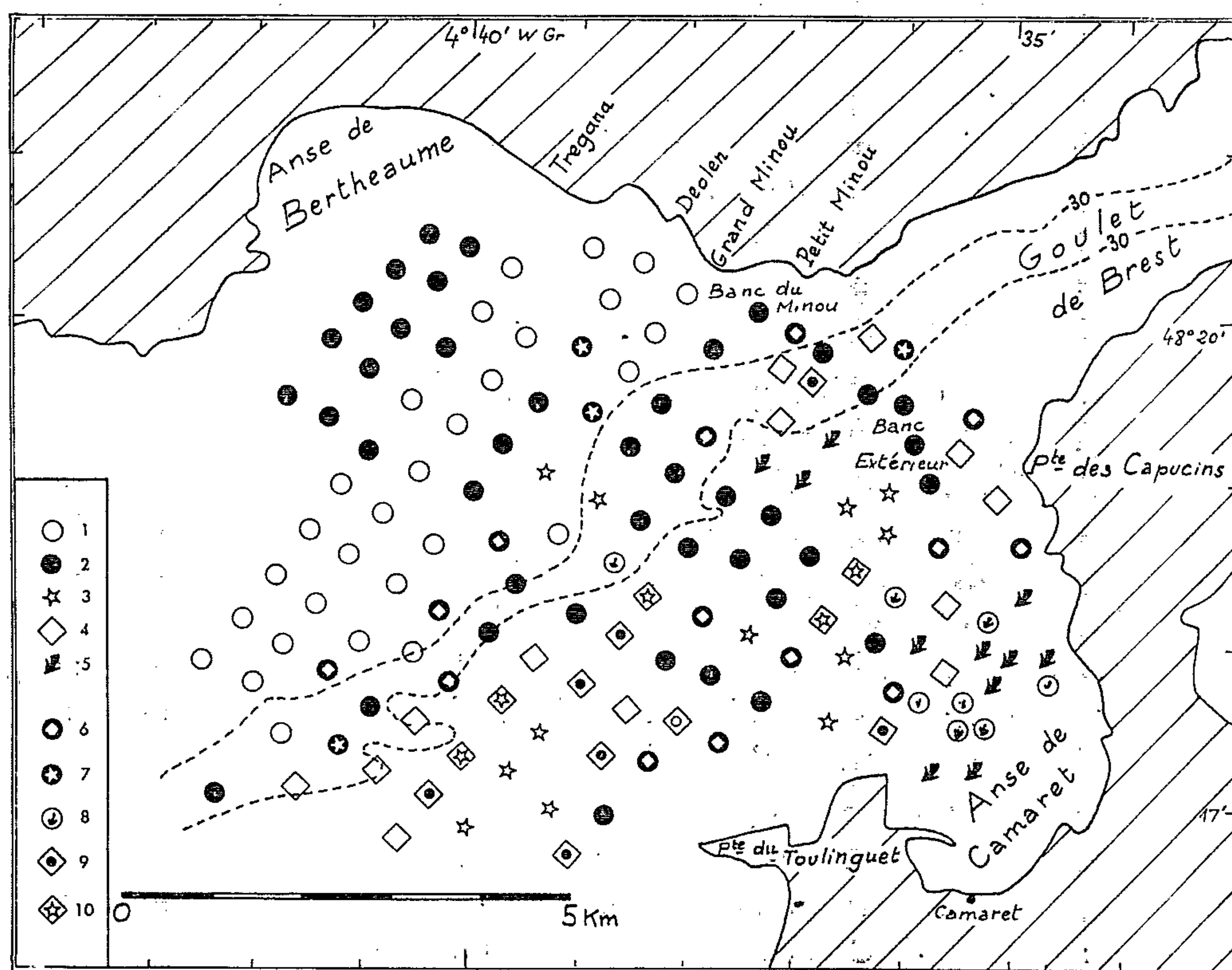
2° De part et d'autre de cette vallée axiale, apparaît un autre contraste. *Au Nord*, des Minou à l'anse de Bertheaume, on ne trouve que des sables, parfois mêlés de coquilles rarement entières, mais sans gravier ni caillou. Ce sable appartient à deux types bien différents :

Au fond de l'anse de Bertheaume et sur le banc du Minou, le sable est moyen, parfois grossier (médiane granulométrique supérieure à 0,5 mm), ce qui correspond à une grande abondance de débris coquilliers divers (teneur en CO_3Ca supérieure à 70 %).

Entre ces deux zones s'étend un long banc peu profond, bien dessiné sur la carte bathymétrique, qui fait saillie vers le Sud-Ouest en face de Deolen. Plus fin que le précédent (médiane souvent inférieure à 0,2 mm), ce sable est aussi beaucoup moins calcaire (de 25 à 45 % de CO_3Ca), mais formé surtout de quartz.

Au Sud, devant la pointe du Toulinguet et dans l'anse de Camaret, les sédiments sont beaucoup plus variés et la topographie moins régulière; on retrouve encore un banc de sable, plus limité et plus grossier (médiane : 0,75 mm), le « banc extérieur », très coquillier (80 % de CO_3Ca), mais aussi des cailloutis, du gravier, du maerl et du sable vaseux.

Les cailloutis et le gravier sont surtout localisés devant la pointe du Toulinguet et constitués, comme elle, de grès armoricain. Très anguleux, ils sont encore moins émoussés que ceux du Goulet et présentent l'aspect



Localisation et nature des sédiments dragués.

1, sable siliceux, fin à moyen; 2, sable coquillier, moyen à grossier; 3, gravier coquillier ou non; 4, cailloutis; 5, maerl vivant; 6, sable avec quelques cailloutis; 7, sable avec un peu de gravier; 8, sable vaseux à débris de maerl; 9, cailloutis avec un peu de sable; 10, cailloutis avec un peu de gravier.

d'un *head* à peine remanié. D'autres cailloux schisteux, débités en plaquettes et en bâtonnets, bordent la presqu'île de Roscanvel, où les schistes abondent dans le Dévonien.

Le maerl (algue calcaire du genre *Lithothamnium*), souvent accompagné d'un peu de sable fin, légèrement vaseux (5 à 10 % de particules inférieures à 50 μ), occupe une grande partie de l'anse de Camaret et la bordure occidentale du « banc extérieur ». Des débris de maerl se retrouvent dans les sables jusqu'au voisinage de la Parquette (5 milles à l'Ouest), mais ils ne franchissent pas la vallée axiale vers le Nord.

Ce contraste Nord-Sud s'explique en partie par des différences dans la nature géologique du littoral : l'érosion de l'anse de Bertheaume (« Gneiss de Brest ») a fourni en abondance du sable quartzeux, tandis que les matériaux des côtes sud, schistes et grès, ne se prêtent pas à la décomposition en arène. Cependant on voit mal pourquoi les sables siliceux et coquilliers de la partie nord sont si nettement séparés. Une étude récente des plages sableuses de la côte nord a souligné également de fortes variations de la teneur en calcaire d'une plage à l'autre ([3]). Il faudrait savoir d'où viennent exactement les coquilles, et comment se comportent les courants qui les répartissent.

Les sédiments plus variés de la partie sud semblent également en rapport avec des complications dans les courants de marée, influencés par l'étranglement de l'anse de Camaret. Ainsi le « banc extérieur » semble correspondre à une divergence des courants de jusant à la sortie du Goulet, et les fonds vaseux à maerl du centre de l'anse à une zone de courant plus faible.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) Navire de recherches océanographiques du C. N. R. S. géré par A. Guilcher (Sorbonne).

([2]) L. Collin, *Bull. Soc. géol. et minér. de Bretagne*, 1921, p. 354-372 et 1923, p. 85-101.

([3]) A. Guilcher et J. Lacroix, *Bull. du Com. Trav. Hist. et Scient.*, Section de Géographie, 75, 1962, p. 177-196.

(*Institut de Géographie, Faculté des Lettres, Caen.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Étude de la formation de la grêle par une méthode isotopique.* Note (*) de Mme **Liliane Merlivat**, MM. **Guy Nief** et **Étienne Roth**, présentée par M. Francis Perrin.

L'analyse isotopique de grêlons permet, en adoptant un certain modèle pour le mécanisme de formation de la grêle, d'obtenir les trajectoires qu'ils suivent dans la cheminée d'ascendance au cours de leur croissance et de déterminer le niveau auquel ils prennent naissance.

1. *Principe.* — La composition isotopique de l'eau condensée en chaque endroit permet dans le cadre d'un modèle thermodynamique de caractériser la cheminée d'ascendance au sein de laquelle prend naissance une chute de grêle.

Chaque grêlon peut alors être considéré comme un document dont l'analyse isotopique en chaque point donne les informations nécessaires pour déterminer sa trajectoire [1] et les conditions de sa croissance dans la cheminée.

2. *Description isotopique de la cheminée d'ascendance.* — Nous supposons que la grêle se forme au sein d'une masse d'air qui se détend sans échange de chaleur ni de matière avec le milieu environnant.

A l'état initial, le système est défini par sa température t_0, sa pression p_0, son altitude z_0, son contenu en eau m_0 de teneur en deutérium R_0.

Dès que la température du volume d'air est inférieure à sa température de rosée, il apparaît une phase condensée que nous supposons être à l'état liquide surfondu et à partir de laquelle se forme la grêle. Nous postulons que la masse d'eau abandonnée par le système sous forme de précipitation ne représente qu'une faible fraction de la quantité qu'il contient.

Le changement d'état s'accompagne d'un fractionnement isotopique de l'hydrogène mesuré par le facteur de séparation α qui est une grandeur fonction de la température [2].

Soit

$$\alpha = \frac{\left[\frac{D}{H}\right] \text{(phase liquide)}}{\left[\frac{D}{H}\right] \text{(phase vapeur)}}.$$

R_L et R_V sont respectivement le titre isotopique de la phase liquide et de la phase vapeur dont les grandeurs m_L et m_V mesurent les quantités dans la masse d'air.

L'équilibre isotopique est supposé atteint à chaque température.

Le respect du bilan isotopique nous conduit alors à écrire

$$m_0 R_0 = m_L R_L + m_V R_V,$$

$$\frac{R_L}{R_V} = \alpha,$$

d'où

$$R_L = \frac{m_0 R_0}{m_0 - m_V\left[1 - \frac{1}{\alpha}\right]}.$$

Donc, aux variables t, p, z, m_V qui définissent un état du volume d'air étudié, nous adjoignons le titre isotopique R_L et nous établissons la relation

$$z = f(R_L).$$

Si R_G est le titre isotopique mesuré en un point d'un grêlon, du fait de l'identité postulée entre la grêle formée et la phase condensée en un endroit de la cheminée, nous pouvons écrire

$$\boxed{z = f(R_G).}$$

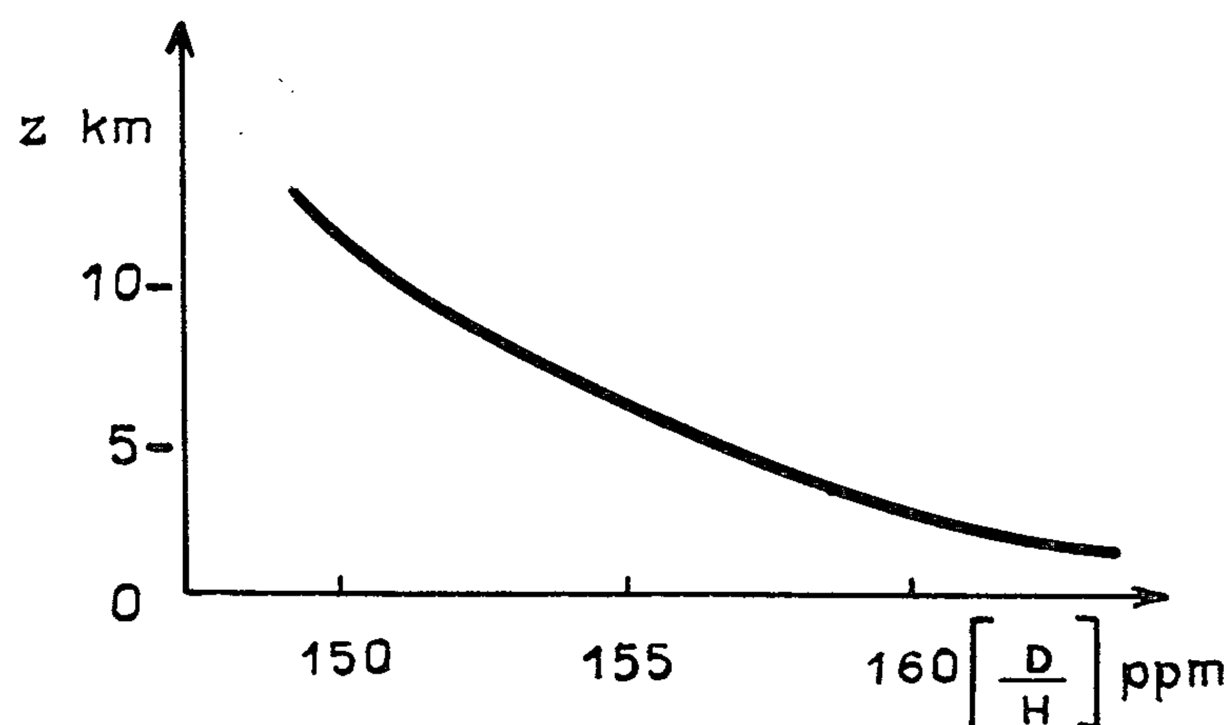


Fig. 1.

3. *Études expérimentales.* — La plus grande dimension des grêlons étudiés, qui nous ont été fournis par MM. Ramette et Svec ([3]), atteignait 8 cm dans l'état où nous les avons obtenus. Dans une première opération, chaque grêlon est coupé en tranches à l'aide d'une scie circulaire horizontale. Les tranches ainsi faites, dotées de repères, sont photographiées, avant d'être soumises à un découpage en petits parallélépipèdes. Cette opération est effectuée à l'aide d'une scie circulaire verticale.

Les échantillons de glace recueillis ont un volume de l'ordre de 25 mm^3. Après fusion ils sont analysés en deutérium suivant la technique habituelle utilisée au Laboratoire des Isotopes stables à Saclay ([4]). Les résultats ainsi obtenus permettent de connaître la teneur isotopique en chaque point de grêlon.

4. *Résultats.*—Nous avons étudié trois grêlons provenant d'une même chute.

Nous avons introduit les teneurs isotopiques mesurées en chaque point d'un grêlon dans la relation $z = f(R_G)$ et obtenu ainsi la trajectoire de chacun d'entre eux dans la cheminée d'ascendance.

Nous avons montré que les grêlons se forment à la base de celle-ci et qu'ils effectuent à l'intérieur plusieurs montées et descentes avant de s'échapper et retomber sur le sol.

Les tranches de grêlon présentent des couches transparentes de glace homogène et des couches contenant des bulles d'air (*fig.* 2). Nous avons observé que les premières sont isotopiquement plus riches que les secondes, donc formées dans des régions plus chaudes de la cheminée.

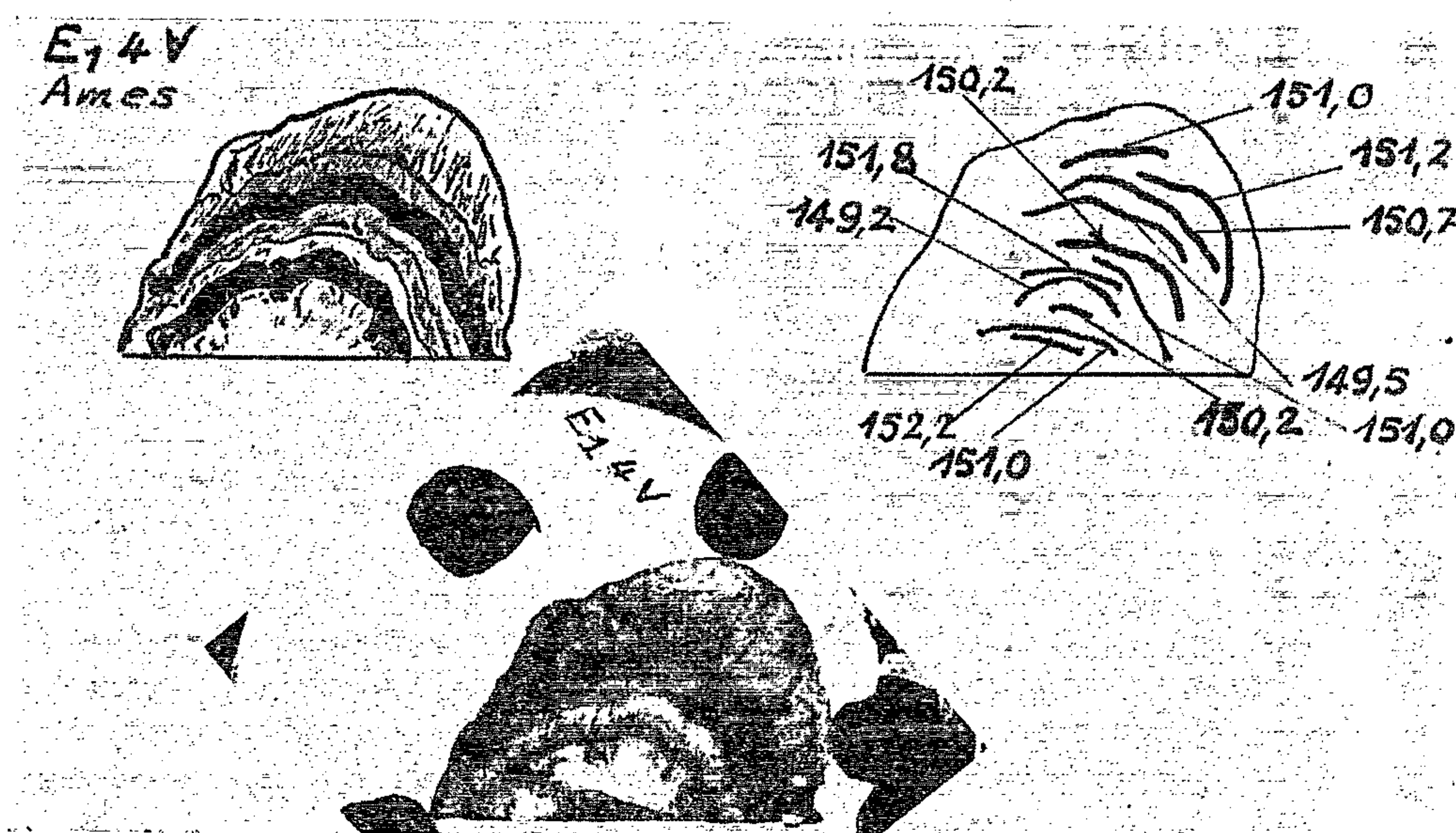


Fig. 2. — Photographie, par transparence, d'une tranche de grêlon (*milieu*). Les couches noires sont les couches rendues opaques par des bulles qui donnent un aspect laiteux par vision directe. Le relevé (*en haut à gauche*) des couches et les courbes d'isoconcentration isotopique (*en haut à droite*) en parties par million de deutérium, facilitent le dépouillement.

Les valeurs isotopiques mesurées permettent de déduire une valeur de R_0 de 150.10^{-6}, ce qui est très raisonnable pour de la vapeur d'eau naturelle au voisinage du sol dans la région d'où proviennent les grêlons.

Nous avons enfin tenté d'atteindre par un calcul qui sera détaillé ailleurs ([5]) à partir des données expérimentales, les vitesses d'ascendance dans la cheminée. Les valeurs obtenues sont comprises entre 100 et 300 km/h.

(*) Séance du 6 avril 1964.

([1]) L. Facy, L. Merlivat, G. Nief et E. Roth, *J. Geophys. Res.*, 68, n° 18, 1963, p. 3841.
([2]) L. Merlivat, R. Botter et G. Nief, *J. Chim. Phys. Fr.*, nos 1-2, 1963, p. 56-59.
([3]) Carleton-College et Ames Laboratory, U. S. A.
([4]) G. Nief et R. Botter, *Advances on Mass Spectrometry*, Pergamon Press, 1959.
([5]) L. Merlivat, G. Nief et E. Roth, à paraître dans *Kernenergie*.

(*Service des Isotopes stables*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet du système radiculaire sur la tubérisation de la Pomme de terre.* Note (*) de M. **Ricardo Tizio** ([1]), présentée par M. Roger Gautheret.

Les racines de Pomme de terre semblent synthétiser un facteur qui retarde le processus de tubérisation. L'action de ce facteur semble être quantitative car le retard observé est en rapport avec l'importance du système radiculaire, l'auxine n'intervenant que dans le développement de celui-ci et pas de façon directe sur la tubérisation. On en déduit que l'hypothétique facteur de tubérisation formé par les feuilles n'est pas le seul à contrôler ce processus.

La tubérisation est un phénomène d'accroissement particulier par lequel certaines tiges produisent des organes de multiplication végétative appelés tubercules. Des travaux réalisés au cours des dix dernières années, ont établi qu'au-dessous d'un certain éclairement journalier, les bourgeons apicaux et les jeunes feuilles synthétisent un facteur qui provoque ou stimule la tubérisation [Gregory ([3]); Chapman ([2])]. La formation du stimulus qui semble être doué de propriétés hormonales, est cumulative car son importance est en rapport avec le nombre des journées d'induction. D'autre part, ce stimulus est transmissible par greffage [Gregory ([3])] et par injection [Madec ([6])]. On a en outre constaté qu'il semble être spécifique. En effet, il ne se transmet pas à partir de feuilles de tomate ou d'aubergine greffées sur des pieds de Pomme de terre [Madec et Perennec ([7]); Okazawa et Chapman ([11])]. Enfin, la synthèse se produit aussi pendant l'incubation du tubercule mère ([5]), c'est-à-dire pendant la période séparant le début de sa germination de l'époque à laquelle les tiges qu'il produit donnent de nouveaux tubercules. Le facteur de tubérisation ainsi produit s'ajoute à celui synthétisé par les feuilles [Madec et Perennec ([8])].

Afin de mieux préciser certains aspects du mécanisme de la tubérisation nous avons réalisé une série d'expériences sur des fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

Quelques travaux effectués jusqu'à présent avec cette technique ont montré que les sucres n'ont qu'une faible influence sur la tubérisation elle-même, mais qu'ils sont indispensables pour la croissance des tubercules [Mes et Menge ([9]); Okazawa ([10])]. D'autre part, la tubérisation *in vitro* dépend du degré d'incubation atteint par le tubercule mère au moment du prélèvement des explantats [Claver ([4])] et de la position de ceux-ci sur les tiges [Okazawa ([10])].

Dans nos essais, nous avons employé des segments de tiges provenant de la germination de tubercules de la variété Bintje placés à l'obscurité. Les segments étant préparés en décapitant des tiges et en prélevant le premier nœud situé au-dessous du bourgeon terminal éliminé. Chaque lot correspondant à une condition donnée était constitué par 24 explantats. Ces explantats ont été stérilisés par de l'hypochlorite de calcium (7 %)

pendant 25 mn, puis cultivés dans le milieu de White [11] additionné de glucose (3 %), de citrate ferrique (10^{-5}) et de gélose (1 %). Dans certains essais on a ajouté à ce milieu de l'acide naphtalène acétique (ANA); les cultures ont été exposées à la lumière diffuse naturelle pendant 17 jours puis mises à l'obscurité; ces conditions, sont, selon Claver [3], les plus favorables à la tubérisation.

L'observation des cultures a montré que l'acide naphtalène acétique (*fig.* 1) a rendu la tubérisation plus précoce; le comportement des fragments ensemencés a été semblable à ceux issus de tubercules ayant achevé leur incubation [Claver [1]]. Ces fragments ont produit des tubercules à partir

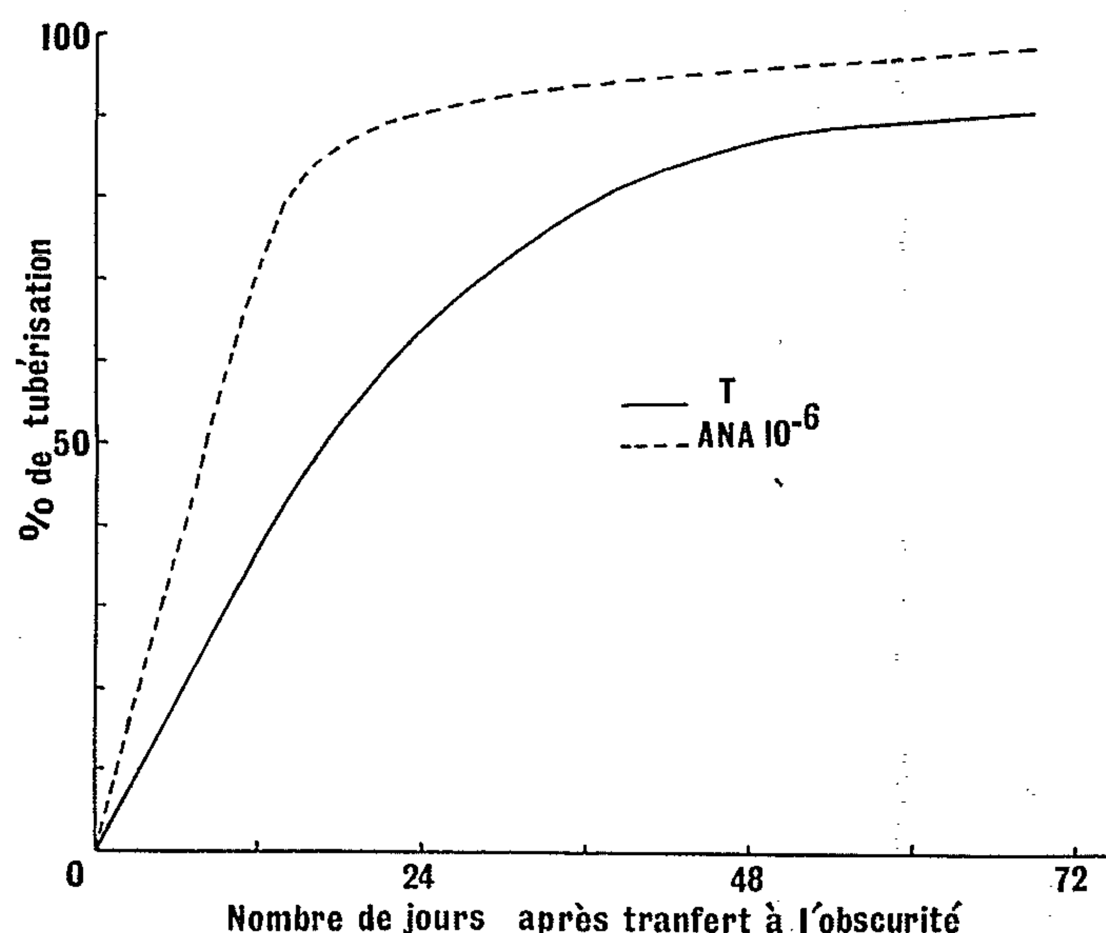


Fig. 1. — Action de l'acide naphtalène acétique (ANA) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre.

de bourgeons ou de courtes tiges stolonifères et en l'absence de système radiculaire. Au contraire, les tubercules produits par les témoins sont toujours apparus sur des tiges stolonifères obtenues au cours de la culture et il s'est formé en outre trois à six racines poussant normalement dans le milieu.

Afin de préciser si le comportement des segments de tiges traitées par l'acide naphtalène acétique est dû ou non à l'action directe de celui-ci, on a entrepris une expérience complémentaire en suivant la technique de bouturage de Gregory [5]. Des boutures apicales (13-15 cm) de tiges de Pomme de terre de la variété Sirtema ont été traitées par de l'acide indolylbutyrique (10^{-5} et $2{,}5.10^{-5}$) pendant 24 h. Elles ont été plantées ensuite dans de la vermiculite arrosée avec de la solution de White. Dix jours après la mise en culture on a éliminé le système radiculaire sur la moitié [12] des boutures de chaque condition. Dans tous les cas, la tubérisation a eu lieu sur les bourgeons latéraux sans formation préalable de stolons.

On a constaté (*fig.* 2) que la tubérisation n'a pas été directement influencée par l'acide indolylbutyrique, mais qu'elle a été dans tous les cas en rapport avec la rhizogenèse. Dans toutes les conditions, en effet, les boutures sans

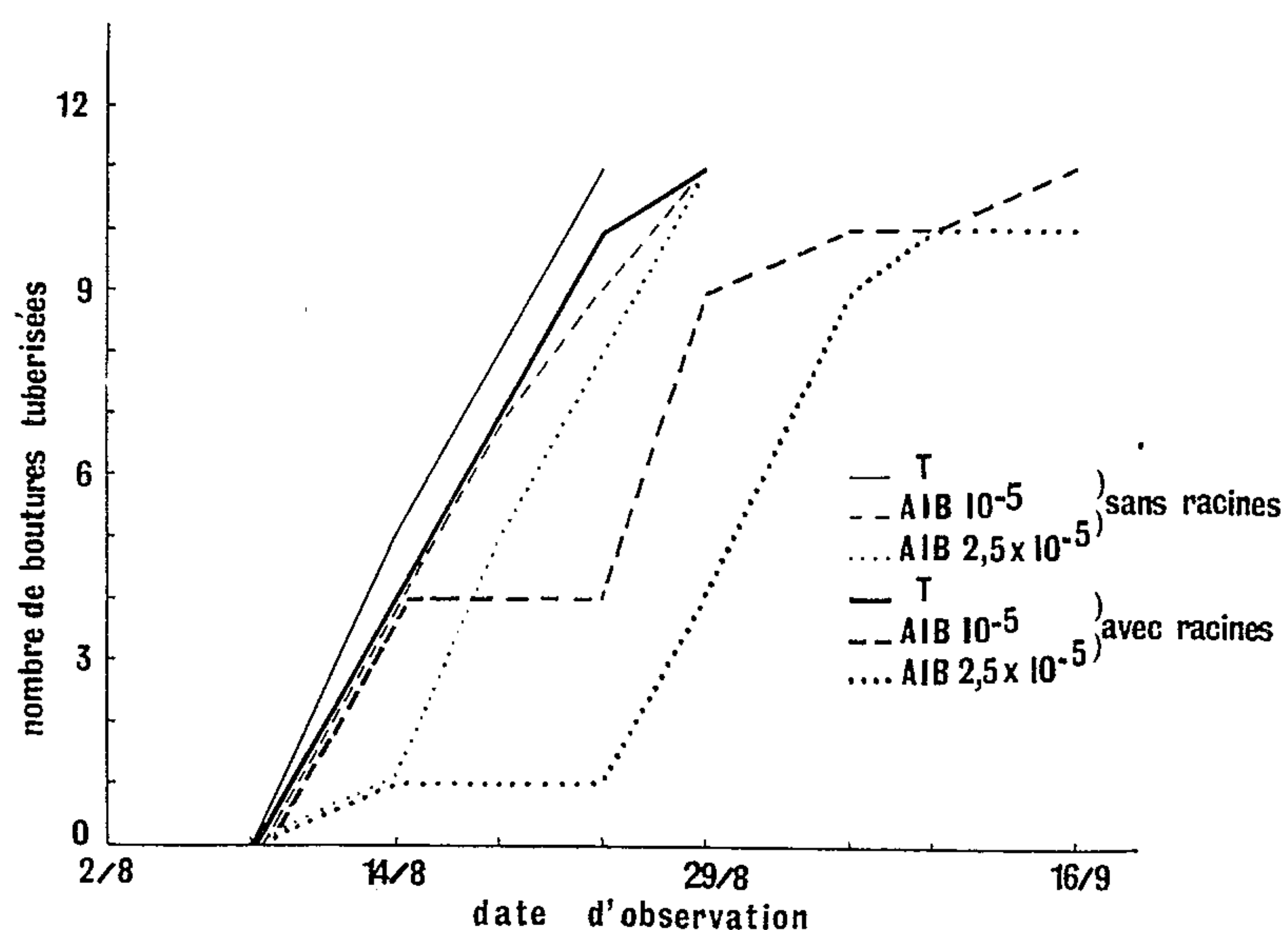


Fig. 2. — Action du système radiculaire sur la tubérisation de boutures de Pomme de terre; effet de l'acide indolylbutyrique (AIB).

racines ont tubérisé à peu près au même moment, et plus tôt que celles enracinées. On peut en déduire que c'est la présence du système radiculaire (plus ou moins stimulé par l'auxine), qui détermine les retards enregistrés dans les courbes de tubérisation. Il est donc possible que le comportement

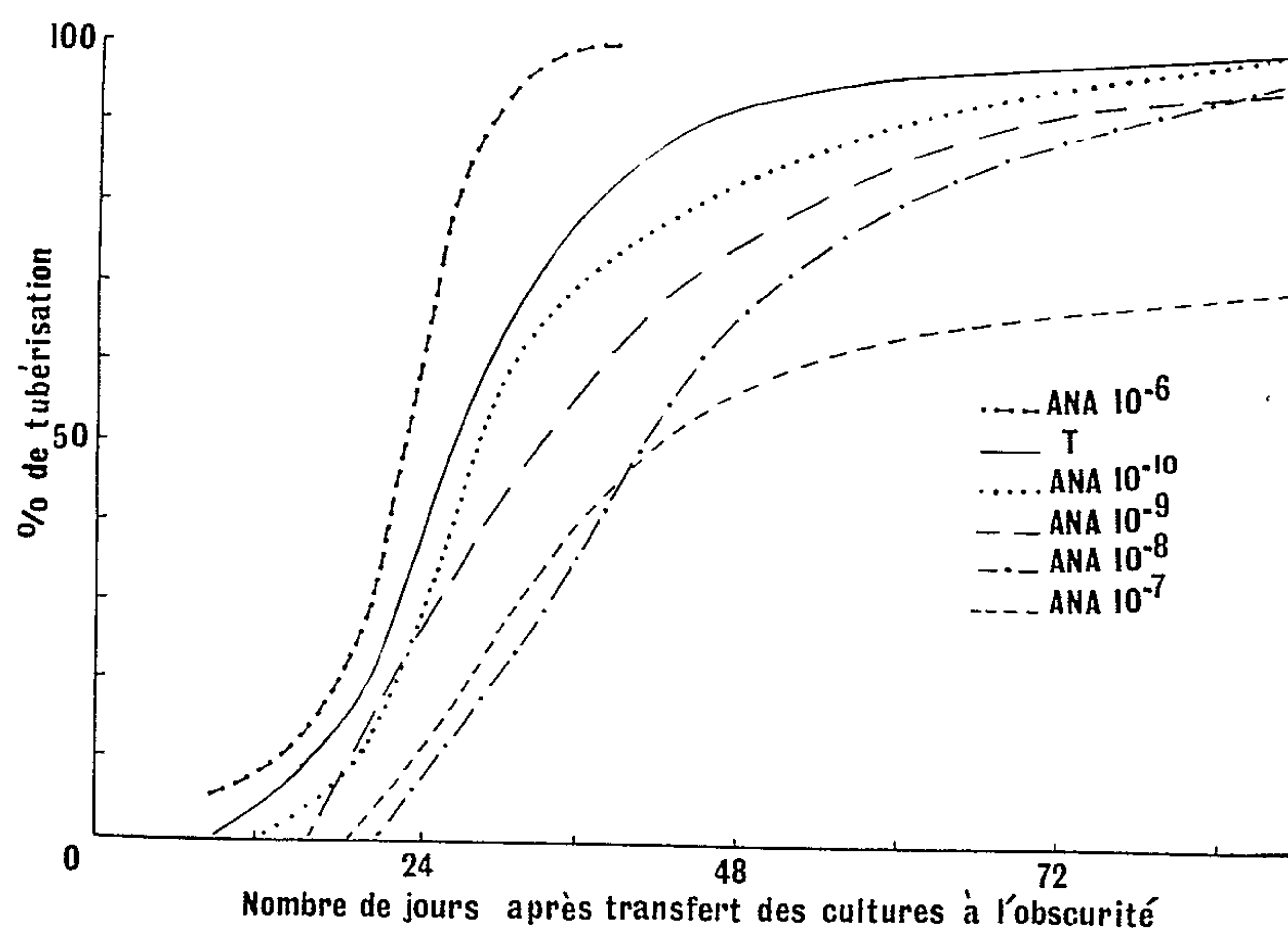


Fig. 3. — Action du système radiculaire stimulé par l'acide naphtalène acétique (ANA) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre.

observé soit dû à l'intervention d'un facteur synthétisé pendant la croissance des racines. Quand cette synthèse s'arrête, la tubérisation reprend son rythme normal.

Des expériences analogues faites avec des segments de tiges traités par de l'ANA ont fourni les mêmes résultats. On a constaté (*fig.* 3) une corrélation inverse entre le développement du système radiculaire (tableau I)

TABLEAU I.

Nombres et poids des racines formées par des segments de tiges de Pomme de terre cultivés in vitro. (Moyenne par fragment.)

	Acide naphtalène acétique.					
	0.	10^{-10}.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.
Nombre de racines principales.............	3	3	3	6	6	0
Poids frais du système radiculaire (mg)....	7	11	16	36	174	0

plus ou moins stimulé par l'auxine et la précocité de la tubérisation. On a en outre remarqué que le nombre et la longueur des tiges stolonifères est aussi en rapport avec le développement du système radiculaire des explantats.

De toutes les expériences qu'on vient d'exposer, on peut déduire que le système radiculaire intervient peut-être dans le contrôle du processus de tubérisation de la Pomme de terre par l'intermédiaire de la synthèse d'une ou de plusieurs substances.

Il reste à déterminer la nature du facteur inhibiteur de tubérisation produit par les racines et les interactions qui peuvent avoir lieu entre celui-ci et l'hypothétique stimulus de la tubérisation vis-à-vis du mécanisme responsable de ce phénomène.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche scientifique et technique, Argentine.

(2) H. W. CHAPMAN, *Physiol. Plant.*, 11, 1958, p. 215.

(3) F. K. CLAVER, *Turrialba* (Costa Rica), 3, 1953, p. 32.

(4) F. K. CLAVER, *Rev. Fac. Agron.*, La Plata (Argentine), 32, 1956, p. 111.

(5) L. E. GREGORY, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281.

(6) P. MADEC, *Ann. Physiol. Vég.*, 3, 1961, p. 209.

(7) P. MADEC et P. PERENNEC, *Europ. Potato J.*, 2, 1959, p. 22.

(8) P. MADEC et P. PERENNEC, *Ann. Physiol. Vég.*, 4, 1962, p. 5.

(9) M. G. MES et I. MENGE, *Physiol. Plant.*, 7, 1954, p. 637.

(10) Y. OKAZAWA, *J. Fac. of Agric. Hôkkaido Univ. of Japan*, 51, 1959, p. 180.

(11) Composition du milieu de White : $MgSO_4$, 360 mg/l; Na_2SO_4, 200 mg/l; $Ca(NO_3)_2$, 200 mg/l; KNO_3, 80 mg/l; NaH_2PO_4, 16,5 mg/l; $MnSO_4$, 4,5 mg/l; $ZnSO_4$, 1,5 mg/l; H_3BO_3, 1,5 mg/l; IK, 0,75 mg/l; glycine, 3 mg/l; acide nicotinique, 0,5 mg/l; pyridoxine, 0,1 mg/l et thiamine, 0,1 mg/l.

(12) P. R. WHITE, *A handbook of plant tissue culture*, The Jaques Cattell Press. Lancaster, Pennsylvania, U. S. A., 1943.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition, le long du coléoptile d'Avoine, des composés thiols responsables de la décarboxylation de l'acide mésoxalique.* Note (*) de Mlle **Marie Goas**, transmise par M. Roger Gautheret.

Le long du coléoptile d'Avoine, pendant la période d'élongation, on met en évidence un gradient des propriétés décarboxylantes. L'activité mésoxalique rapportée à un nombre donné de segments permet de se rendre compte qu'à la plus grande vitesse de croissance correspond aussi la plus forte teneur en composés thiols responsables de la décarboxylation de l'acide mésoxalique.

Un gradient de la valeur mésoxalique (V. Mx.) a été mis en évidence le long des racines de *Pisum sativum* L. var. Express, de *Vicia faba* L. var. Séville, de *Pinus Pinea* L. et de *Phœnix dactylifera* L. (¹) et de *Lens culinaris* Med. (²). Cette valeur mésoxalique est le reflet des groupes thiols capables de décarboxyler le cétodiacide (³). Nous nous sommes proposée de rechercher si un tel gradient existait aussi le long des coléoptiles d'Avoine. Dans ce but, des semences de l'Avoine « Furie » de Vilmorin provenant des récoltes de 1961 et de 1962 sont mises en culture à 25° en atmosphère saturée d'eau, sur vermiculite préalablement lavée avec soin. La détermination de l'activité décarboxylante a été effectuée à plusieurs stades : au cours de la croissance par élongation seule (stades 1, 2, 3 et 4), au moment où pointe la première feuille (stade 5) et lorsque cette feuille dépasse le coléoptile de 3 à 4 cm (stade 6).

Pour mettre en évidence les variations possibles de la valeur mésoxalique le long des coléoptiles, il est nécessaire de déterminer cette valeur par segment, par suite de fragmenter les organes. Les coléoptiles sont coupés en segments de 5 mm aux quatre premiers stades et en quatre parties égales aux stades 5 et 6 car les propriétés décarboxylantes ne varient

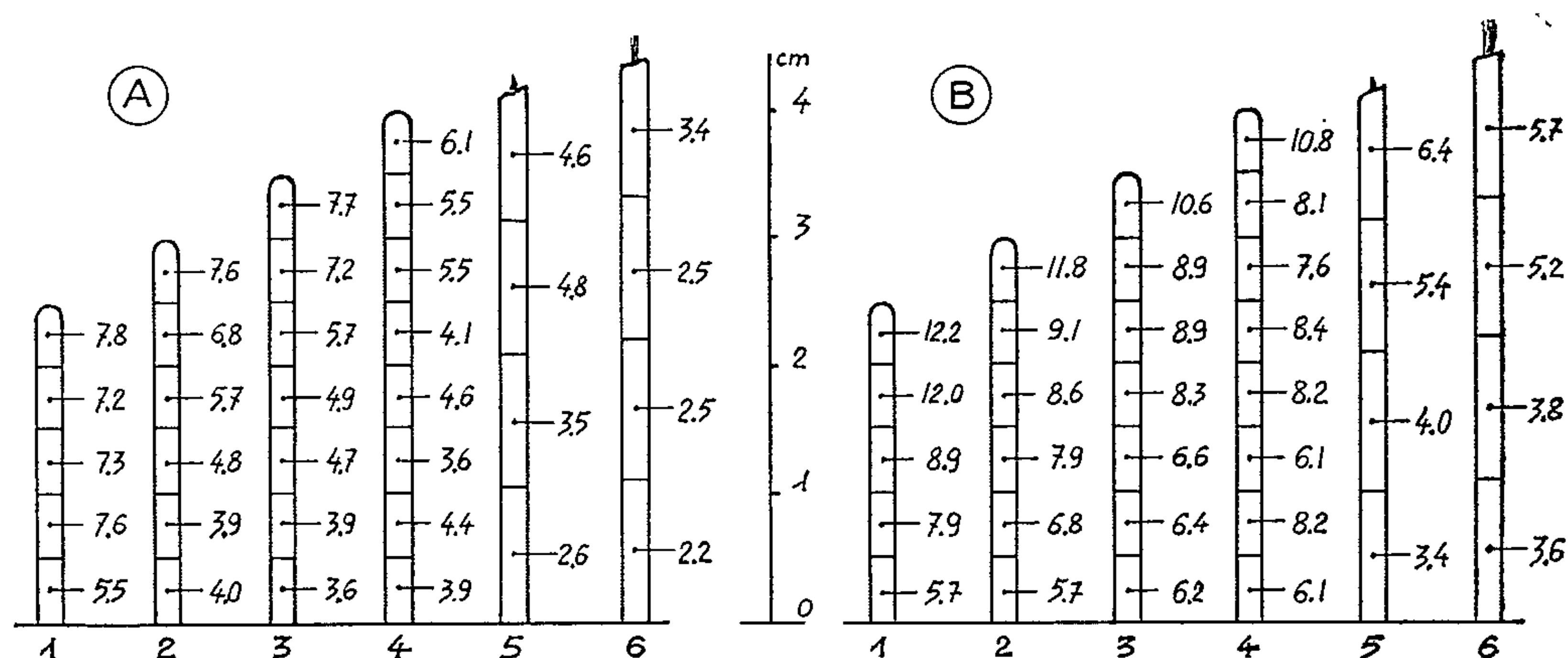


Fig. 1. — Valeurs mésoxaliques des coléoptiles de l'Avoine « Furie ». Semences des Établissements Vilmorin; récoltes de 1961 (A), de 1962 (B).

alors que dans de faibles limites. A chaque stade étudié, les segments homologues de 200 coléoptiles au moins sont rassemblés, séchés et broyés; leur valeur mésoxalique est calculée après dosage colorimétrique de l'acide glyoxylique qui apparaît par décarboxylation de l'acide mésoxalique. Les résultats obtenus sont réunis dans la figure 1.

L'examen de cette figure permet les considérations suivantes :

— Quel que soit le lot de germinations étudié, pour un stade donné, on observe le plus souvent, le long du coléoptile, un gradient net des propriétés décarboxylantes. La valeur mésoxalique décroît presque régulièrement de l'apex vers la base. Cette gradation s'atténue aux derniers stades (stades 5 et 6) lorsque la croissance s'arrête, cependant l'apex présente

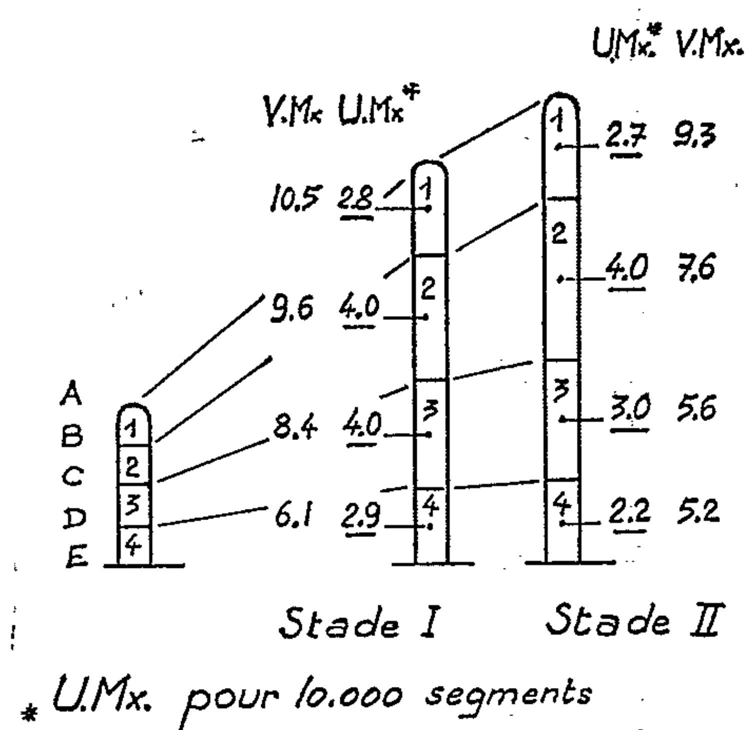


Fig. 2.

toujours la valeur maximale. Pour les coléoptiles de 2,5 à 4 cm de longueur, c'est-à-dire durant la période de grande élongation, le gradient « SH » est sensiblement parallèle au gradient auxinique.

— Les propriétés décarboxylantes des coléoptiles sont différentes pour un même stade d'une récolte à l'autre. Il ne semble pas que l'âge des semences intervienne, car les dosages sont toujours effectués au cours de l'année qui suit la récolte.

— Pour les deux séries d'expériences (A et B), au cours de l'auxésis, la valeur mésoxalique de presque tous les segments décroît régulièrement mais faiblement tant que le coléoptile n'est pas percé. Dès que la première feuille apparaît cette valeur diminue brusquement bien que la croissance ne soit pas terminée et, lorsque celle-ci s'arrête, on note de nouveau une légère chute. La valeur mésoxalique de coléoptiles entiers montrait au cours de leur développement des variations dans le même sens (1).

Il faut rappeler ici que la valeur mésoxalique est l'activité décarboxylante de 10 g de matériel végétal sec; elle ne fait intervenir ni le nombre ni la taille des cellules, elle ne peut donc rendre compte de la croissance d'un stade à l'autre. Mais il est aussi possible d'exprimer les résultats en

rapportant l'activité à un nombre donné de segments (1000 ou 10 000) et les segments eux-mêmes peuvent être délimités en fonction de leur vitesse de croissance. Dans cette perspective, nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences.

Dans un essai préliminaire, sur des coléoptiles de 12 mm, nous avons tracé à l'encre de Chine trois traits équidistants de 3 mm afin d'obtenir quatre segments égaux. La longueur de 12 mm a été choisie pour éviter toute croissance par multiplication cellulaire car, d'après Avery ([4]), la mérésis a déjà cessé dans le coléoptile de 10 mm. Lorsque les coléoptiles atteignent 30 puis 35 mm ($\pm$ 1) les longueurs des quatre segments sont de nouveau mesurées à ces deux stades. A ce moment deux lots de semences sont mis en culture dans les mêmes conditions que ci-dessus pour l'étude des variations des propriétés décarboxylantes. Lorsque les coléoptiles atteignent 30 mm ($\pm$ 1) dans le premier lot et 35 mm ($\pm$ 1) dans le deuxième, ils sont coupés en quatre segments dont la longueur a été déterminée dans l'expérience préliminaire. L'activité mésoxalique des segments homologues de 300 coléoptiles environ est déterminée. La figure 2 réunit les valeurs mésoxaliques et les activités mésoxaliques exprimées par rapport à 10 000 segments.

— La valeur mésoxalique présente toujours un gradient de l'apex à la base; mais le nombre d'U. Mx. de 10 000 segments qui est proportionnel à la teneur en composés thiols doués de propriétés décarboxylantes, est plus élevé pour les segments 2 et 3, au stade I et pour le segment 2, au stade II. Or, c'est au niveau de ces segments que l'élongation est la plus importante. On peut donc penser qu'à la croissance maximale correspond aussi la plus grande quantité de composés thiols.

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Pilet et Dubouchet ([5]) pour l'auxine-oxydase : ces auteurs constatent que l'activité de cette enzyme est toujours la plus faible dans la partie de coléoptile qui correspond au segment 2. Existe-t-il un antagonisme entre composés —SH et auxine-oxydase ?

— Dans ces expériences, il faut aussi souligner que la teneur en groupes thiols diminue d'un stade à l'autre dans les segments où l'allongement devient faible ou nul.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) M. Goas, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Faculté des Sciences, Toulouse, 1959.
([2]) P. E. Pilet, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 708.
([3]) G. Brunel-Capelle, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Faculté des Sciences, Paris, 1955.
([4]) G. S. Avery et F. Engel, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 315.
([5]) P. E. Pilet et J. Dubouchet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1846.

Faculté des Sciences de Rennes.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des 17-cétostéroïdes sanguins libres et conjugués chez les femmes atteintes d'un épithélioma mammaire ou génital* [1]. Note [*] de MM. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie, **Jacques-Sylvain Bourdin**, **René Saracino** et Mme **Anna Seeman** [2].

Chez des femmes atteintes de cancer du sein, du col de l'utérus ou de l'ovaire, nous avons mis en évidence des 17-cétostéroïdes libres dans le sang périphérique, tandis que ces mêmes stéroïdes libres font pratiquement défaut dans le sang des femmes normales.

Le taux des 17-cétostéroïdes sanguins totaux s'est montré significativement plus élevé chez nos malades que chez les femmes bien portantes.

Le sang de la veine ovarienne est particulièrement riche en 17-cétostéroïdes.

L'étude des 17-C. St. [3] libres dans le sang périphérique a été entreprise par de nombreux chercheurs.

Migeon et Plager (1954) [4], Clayton et coll. (1955) [5], Ceresa et coll. (1958) [6] ont trouvé seulement des traces de 17-C. St. libres dans le sang de sujets bien portants. Pour Migeon (1957) [7], il n'y a pas plus d'un microgramme d'androstérone et de déhydroépiandrostérone libres dans 100 ml de plasma chez les sujets normaux. Deshpande et Bulbrook (1964) [8] considèrent que la proportion de 17-C. St. libres par rapport aux 17-C. St. totaux est négligeable. Cohn et coll. (1961) [9] trouvent dans le plasma de quatre hommes et de deux femmes témoins de 1,5 à 3,2 μg de 17-C. St. libres pour 100 ml tandis que Puch et Ness (1962) [10] concluent à l'absence de ces hormones à l'état libre.

Oertel (1962) [11] affirme que les 17-C. St. plasmatiques n'existent pratiquement que sous forme conjuguée. Slaunwhite et coll. (1958) [12] pensent que la clearence de l'androstérone et de l'étiocholanolone est rapide (20 mn pour la demi-vie) et c'est pourquoi les tentatives de récupération de ces hormones et de la déhydroépiandrostérone sous forme libre dans le plasma de sujets normaux donnent des taux si faibles. Tamm, après avoir trouvé (1957) [13], chez des sujets normaux, de 17 à 61 μg de 17-C. St. libres pour 100 ml de plasma écrit en 1962 [14] qu'il est quelque peu étonnant de ne pas trouver de déhydroépiandrostérone libre dans le sang périphérique, bien que ce stéroïde soit celui qui est excrété en quantité la plus importante de tous les stéroïdes surrénaliens.

A l'encontre des auteurs précédents, Dubrulle et Clayes (1955) [15] trouvent de 15 à 75 μg de 17-C. St. libres pour 100 ml de sang périphérique humain. Keizo Shida et coll. (1959) [16] dosent de 10 à 30 μg de 17-C. St. libres pour 100 ml dans des mélanges de sang d'hommes bien portants.

Nous nous sommes proposé de voir si, chez des femmes souffrant d'un cancer du sein, du col de l'utérus ou de l'ovaire, la quantité des 17-C. St. sanguins libres était autre que chez les femmes normales.

Nos dosages ont été effectués suivant notre technique habituelle (Seeman; 1961) [17] soumise au contrôle du rendement par la méthode de dilution isotopique (Bénard; 1963) [18].

TABLEAU I.

17-cétostéroïdes sanguins (en μg pour 100 ml).

Sujets témoins, 15 à 58 ans.	17-cétostéroïdes libres.	conjugués.	totaux.
Ro 15 ans 1/2	0,0	40,0	40,0
Re 16 »	0,0	46,0	46,0
Co 16 »	0,0	46,0	46,0
Fa	0,0	52,0	52,0
CTS 32 »	0,0	12,5	12,5
CTS 33 »	0,0	38,0	38,0
An	0,0	61,0	61,0
CTS 35 »	0,0	101,0	101,0
Pe 35 »	0,0	6,0	6,0
CTS 37 »	0,0	43,0	43,0
CTS 40 »	0,0	–	–
Yu	0,0	59,5	59,5
	0,0	60,0	60,0
CTS 42 »	0,0	–	–
» 44 »	0,0	16,0	16,0
» 45 »	14,0	15,0	29,0
» 46 »	0,0	53,0	53,0
» 48 »	0,0	–	–
» 49 »	0,0	16,0	16,0
» 51 »	34,0	29,0	63,0
» 52 »	0,0	36,5	36,5
» 55 »	0,0	23,0	23,0
» 57 »	0,0	51,0	51,0
Moyennes	2,1 ± 1,6 [a]	39,2 ± 5,1	41,7 ± 5,1

CTS = Centre de Transfusion Sanguine.

[a] $\pm 1,6 = \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$.

Le tableau I réunit les résultats du dosage des 17-C. St. libres et conjugués chez 22 femmes normales âgées de 15 à 58 ans. Chez ces sujets nous trouvons deux fois seulement des 17-C. St. libres, le taux des 17-C. St. totaux étant dans les limites des valeurs trouvées habituellement. La moyenne de ces derniers, 41,7 ± 5,1 μg pour 100 ml de sang est en accord avec celle qui figure dans une de nos Notes précédentes (46,8 ± 5,8 μg pour 100 ml de sang) (Bénard et coll.; 1963) [19].

Rares sont les cas en pathologie humaine dans lesquels on a mis en évidence la présence des 17-C. St. libres dans le sang périphérique. Le syndrome le mieux étudié est la fièvre étiocholanolique où pendant les crises, et seulement pendant ces dernières, le sang renferme de l'étiocholanolone libre (Kappas et coll.; 1957) [20]. (Bondy et coll.; 1958) [21], (Bondy et coll.; 1960) [22].

TABLEAU II.

17-cétostéroïdes libres, conjugués et totaux dans le sang périphérique.

Sujets.	Diagnostic.	17-cétostéroïdes sanguins en (μg pour 100 ml). libres.	conjugués.	totaux.
Mo.....	Épithélioma du col utérin	53,0	70,0	123,0
Bu.....	» »	30,0	52,0	82,0
Ri.....	» »	28,0	70,0	98,0
».....	» »	32,0	52,0	84,0
Si.....	» »	45,0	63,0	108,0
Co.....	» »	45,0	68,0	113,0
Hu.....	» »	35,5	28,0	63,5
Ma.....	» »	79,0	29,0	108,0
De.....	» »	12,0	49,0	61,0
Ra.....	» »	29,0	56,0	85,0
Se.....	» »	13,0	116,0	129,0
Fo.....	» »	28,0	40,0	68,0
	Moyenne...	36,2 ± 6,05	57,4 ± 7,6	93,7 ± 7,6
Se.....	Adénocarcinome mammaire	75,0	45,0	120,0
La.....	» »	34,0	47,0	81,0
Le.....	» »	31,0	53,0	84,0
Ar.....	» »	8,0	54,0	62,0
Au.....	» »	7,0	41,0	48,0
Ma.....	» »	11,5	31,0	43,0
».....	» »	10,0	12,0	22,0
Bu.....	» »	14,0	70,0	84,0
Di.....	» »	26,0	51,0	76,0
	Moyenne...	25,80 ± 7,4	47,8 ± 4,6	73,5 ± 8,8
Le.....	Épithélioma ovarien bilatéral	50,0	71,0	121,0
Ro.....	Adénocarcinome de l'ovaire	72,0	Indosable	72,0

TABLEAU III.

17-cétostéroïdes libres et conjugués dans le sang de la veine ovarienne.
(Prélèvements au cours d'interventions de Wertheim.)

Sujets.	Diagnostic.	17-cétostéroïdes (μg pour 100 ml) libres.	conjugués.	totaux.
Mo.....	Épithélioma du col de l'utérus	103,0	138,0	241,0
Bu.....	» » »	510,0	160,0	670,0
Ri.....	» » »	113,0	113,0	226,0
Si.....	» » »	113,0	170,0	283,0
Co.....	» » »	330,0	275,0	605,0
Mo.....	Épithélioma du corps de l'utérus	113,0	295,0	408,0
So.....	Adénocarcinome mammaire	280,0	146,0	426,0
La.....	» »	42,0	81,0	123,0
Le.....	» »	38,0	97,0	135,0
Ar.....	» »	4,0	153,0	157,0
Au.....	» »	106,0	144,0	250,0
Ma.....	» »	100,0	460,0	560,0
Le.....	Épithélioma ovarien bilatéral	55,0	170,0	225,0
	Moyenne...	146,6 ± 41	187,7 ± 29,6	331,4 ± 51,2

Cohn et coll. (1961) [23] confirment cette présence d'étiocholanolone libre, mais trouvent en même temps de la déhydroépiandrostérone et de l'androstérone libres dans le plasma de ces malades pendant les accès de fièvre. La quantité de ces hormones libres varie au cours de la fièvre étiocholanolique entre 1,6 et 38,6 μg pour 100 ml de plasma. Schenker et coll. (1963) [24] décèlent pendant l'accès de fièvre périodique 7,1 μg d'étiocholanolone libre pour 100 ml de plasma (taux normal de 0,5 à 1,2 μg pour 100 ml). L'administration intramusculaire de 25 mg d'étiocholanolone à un malade dans les périodes asymptomatiques et à un sujet témoin fut suivie au bout de 8 h des symptômes classiques de la fièvre périodique. Ces symptômes persistèrent 24 h.

Cara et coll. (1963) [25] décrivent un cas d'hyperplasie surrénalienne virilisante avec des périodes de fièvre dues à des quantités anormales d'étiocholanolone libre dans le plasma. Tisdale et coll. (1960) [26] observent des taux élevés d'étiocholanolone libre au cours des accès de fièvre dans la cirrhose de Laennec.

Savard (1957) [27] isole et identifie de l'androstérone libre dans le sang d'une malade atteinte d'une nécrose tubulaire avec anurie. Sandberg et Slaunwhite (1956) [28] ont montré que chez les malades souffrant d'un cancer du sein, les stéroïdes radioactifs libres disparaissent du plasma plus lentement que chez les sujets normaux. D'après ces auteurs, cette disparition plus lente peut être l'explication de la présence de 17-C. St. libres dans certains cas pathologiques.

Chez 21 malades dont :

11 atteintes d'un épithélioma du col de l'utérus;
8 » d'un adénocarcinome mammaire;
2 » d'un épithélioma de l'ovaire,

nous avons dosé les 17-C. St. libres et conjugués dans le sang périphérique (tableau II).

Dans l'ensemble des cas étudiés, le taux des 17-C. St. libres a varié de 7 à 79 μg pour 100 ml. Chez nos malades, la moyenne de 17-C. St. sanguins totaux a été de 93,3 μg pour 100 ml dans l'épithélioma du col de l'utérus et de 73,5 μg pour 100 ml dans l'adénocarcinome mammaire. Ces nombres sont plus élevés que chez les sujets témoins (moyenne : 41,7 μg pour 100 ml).

Les différences sont significatives : $t = 3{,}6$, avec $p < 0{,}001$ dans l'épithélioma du col de l'utérus et $t = 3{,}25$, avec $p < 0{,}01$ dans l'adénocarcinome mammaire.

Nous avons déjà obtenu des taux significativement plus élevés de 17-C. St. sanguins totaux dans le cancer du sein (1962) [29] et dans l'épithélioma malpighien du col de l'utérus (1963) [19].

Chez quelques malades nous avons dosé les 17-C. St. libres et conjugués dans le sang de la veine ovarienne (tableau III).

Nous trouvons dans tous les cas des 17-C. St. libres. Leur taux dépasse même 3 fois sur 13 celui des 17-C. St. conjugués. La moyenne des 17-C. St. totaux est significativement plus élevée dans le sang ovarien que dans le sang veineux périphérique, comme nous l'avons démontré en 1958 (30), 1961 (17) et 1962 (31).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National d'Hygiène et de la Sécurité Sociale.

(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et de Mlles G. François et M. T. Martin.

(3) 17-C. St. = 17-cétostéroïdes.

(4) C. J. Migeon et J. E. Plager, *Recent Progress in Hormone Research*, 9, 1954, p. 235.

(5) G. W. Clayton, A. M. Bongiovanni et C. Papadatos, *J. Clin. Endocr.*, 15, 1955, p. 693.

(6) F. Ceresa et C. A. Cravetto, *Acta Endocrin.*, 29, 1958, p. 321.

(7) C. J. Migeon, *Ciba Foundation Coll.*, *Endocrin.*, II, 1957, p. 261.

(8) N. Deshpande et R. D. Bulbrook, *J. Endocr.*, G. B., 28, 1964, p. 295.

(9) G. L. Cohn, V. K. Bondy et C. Castiglione, *J. Clin. Invest.*, 40, 1961, p. 400.

(10) R. C. Puch et W. R. Ness, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 862.

(11) G. W. Oertel, *Chemische Bestimmung von Steroiden in Menschlichen Plasma*, Springer, 1962, p. 25.

(12) W. R. Y. Slaunwhite et A. A. Sandberg, *J. Clin. Endocr.*, 18, 1958, p. 1056.

(13) J. Tamm, J. Beckman et K. D. Voigt, *Acta Endocr.*, 31, Suppl., 1957, p. 219.

(14) J. Tamm, *Acta Endocrin. Congr.*, July 1962, p. 33.

(15) P. Dubrulle et C. Claeys, *Presse médicale*, 63, 1955, p. 1877.

(16) K. Shida, K. Kumagaya, M. Hosoi et A. Kanbegawa, *Rev. Soc. Endocrin. Japon.*, 35, 1959, p. 64.

(17) A. Seeman et R. T. Saracino, *Acta Endocr.*, 37, 1961, p. 31.

(18) H. Bénard et A. Seeman, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1405.

(19) H. Bénard, J. S. Bourdin, R. T. Saracino et A. Seeman, *Ann. Endocr.*, 24, 1963, p. 17.

(20) A. Kappas, L. Hellman, D. Fukushima et T. P. Gallagher, *J. Clin. Endocr.*, 17, 1957, p. 451.

(21) P. K. Bondy, G. L. Cohn, W. Herrman et K. Crispell, *Yale J. Biol. Med.*, 30, 1958, p. 395.

(22) P. K. Bondy, G. L. Cohn et C. Castiglione, *Fr. Amer. Physicians*, 73, 1960, p. 186.

(23) G. L. Cohn, P. K. Bondy et C. Castiglione, *J. Clin. Invest.*, 40, 1961, p. 400.

(24) S. Shenker, H. Wilson et A. Spickard, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 23, 1963, p. 95.

(25) J. Cara, F. Beas, C. Spach et L. J. Gardner, *J. Pediat. St-Louis*, 62, 1963, p. 521.

(26) W. A. Tisdale et G. Klatskin, *Yale J. Biol. Med.*, 33, 1960, p. 94.

(27) K. Savard, *Ciba Foundation Coll.*, *Endocr.*, II, 1957, p. 252.

(28) A. A. Sandberg et W. R. Slaunwhite, *J. Clin. Invest.*, 35, 1956, p. 1331.

(29) H. Bénard, J. S. Bourdin, R. T. Saracino et A. Seeman, *Ann. Endocr.*, 23, 1962, p. 525.

(30) A. Seeman, *Ann. Endocr.*, 19, 1958, p. 852.

(31) A. Seeman, R. T. Saracino et P. Guérin, *Acta Endocr.*, 41, 1962, p. 259.

(Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e
et *Centre René Huguenin de Lutte contre le Cancer,*
5, *rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.)*

ZOOLOGIE. — *Affinités du genre* Cricetomys. *Une nouvelle sous-famille de Rongeurs* Cricetidæ, *les* Cricetomyinæ. Note (*) de M. **Francis Petter**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le genre *Cricetomys* est représenté par une seule espèce, *C. gambianus*. Ce Rat géant habite la plus grande partie de l'Afrique au Sud du Sahara. Décrit en 1840 par Waterhouse, *Cricetomys* a été considéré par cet auteur comme un genre intermédiaire entre la famille des *Cricetidæ* et celle des *Muridæ*. En effet, ses poches buccales et certains caractères de sa denture font apparaître *Cricetomys* comme un genre aberrant. Ainsi Tullberg (1899) avait envisagé pour lui une filiation distincte de celle des Muridés, et Ellerman (1941) a fait remarquer que la seule structure des molaires de *Cricetomys* paraissait justifier son classement dans une sous-famille particulière. Cependant Stehlin et Schaub (1951), puis Grassé et Dekeyser (1955), les derniers auteurs qui aient envisagé le problème des affinités de *Cricetomys*, l'ont considéré comme un *Muridæ*.

D'après les données de la paléontologie, les *Muridæ* et les *Cricetidæ* paraissent avoir évolué séparément depuis longtemps. Les molaires des *Cricetidæ* sont caractérisées par un arrangement particulier de leurs cuspides disposées suivant le « plan cricétin » : les six cuspides de la M^1 et les quatre cuspides de la M^2 sont disposées suivant deux rangées longitudinales. Chez les *Muridæ*, même les plus anciens, les molaires possèdent une rangée supplémentaire de trois cuspides sur le bord lingual; en particulier sur M^1, on voit toujours une cuspide antéro-interne bien développée qui n'existe jamais chez les *Cricetidæ*.

L'objet de cette Note est de montrer qu'une étude comparative de leurs dentures permet de rapporter sans ambiguïté *Cricetomys* ainsi que les autres genres africains *Beamys* et *Saccostomus*, à la famille des *Cricetidæ*. Ces trois genres doivent, en outre, être réunis dans une nouvelle sous-famille de *Cricetidæ*, les *Cricetomyinæ*, étroitement apparentée, parmi les Rongeurs actuels, aux *Dendromurinæ*, aux *Cricetinæ*, aux *Nesomyinæ*, et aux *Gerbillinæ*.

Les schémas ci-contre de la face triturante des M^1 des genres *Saccostomus*, *Cricetomys* et *Beamys* (*fig.* 1), comme ceux de *Petromyscus*, *Dendromus* et *Steatomys* (*Dendromurinæ*) d'une part (*fig.* 2), de *Macrotarsomys* (*Nesomyinæ*), de *Gerbillus* (*Gerbillinæ*) et de *Mystromys* (*Cricetinæ*) d'autre part (*fig.* 3), peuvent être rapportés au même plan fondamental.

L'observation d'une série de spécimens de *Cricetomys* permet de constater que les petites cuspides qui existent sur le bord lingual des molaires sont en nombre variable : ce sont simplement des cuspides accessoires issues du cingulum. Celles-ci sont parfois suffisamment développées pour jouer, par convergence, en augmentant la surface de la dent, le même rôle que

la rangée linguale de cuspides des Muridæ. Sur M^1, la plus antérieure de ces cuspides accessoires n'est pas en relation avec la première lame comme ce serait le cas chez un *Muridæ*, mais avec la seconde (une ou même

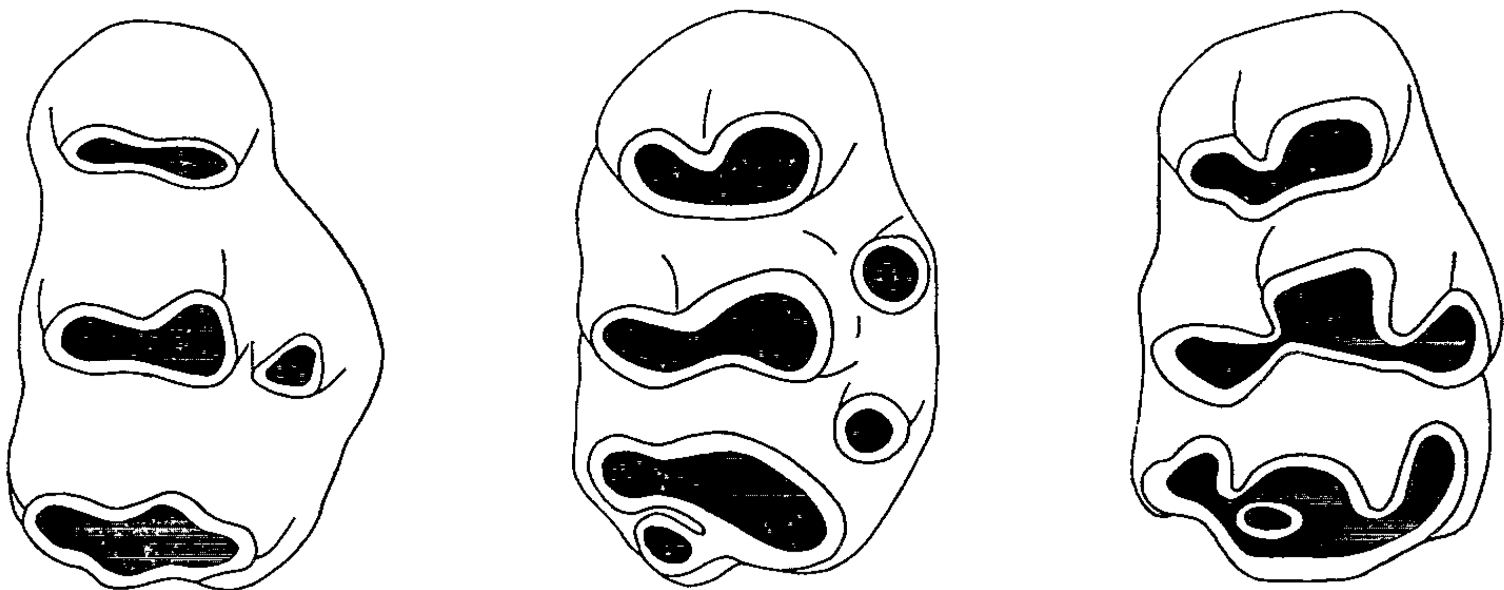


Fig. 1. — Première molaire supérieure droite de *Saccostomus*, *Cricetomys* et *Beamys* (*de gauche à droite*).

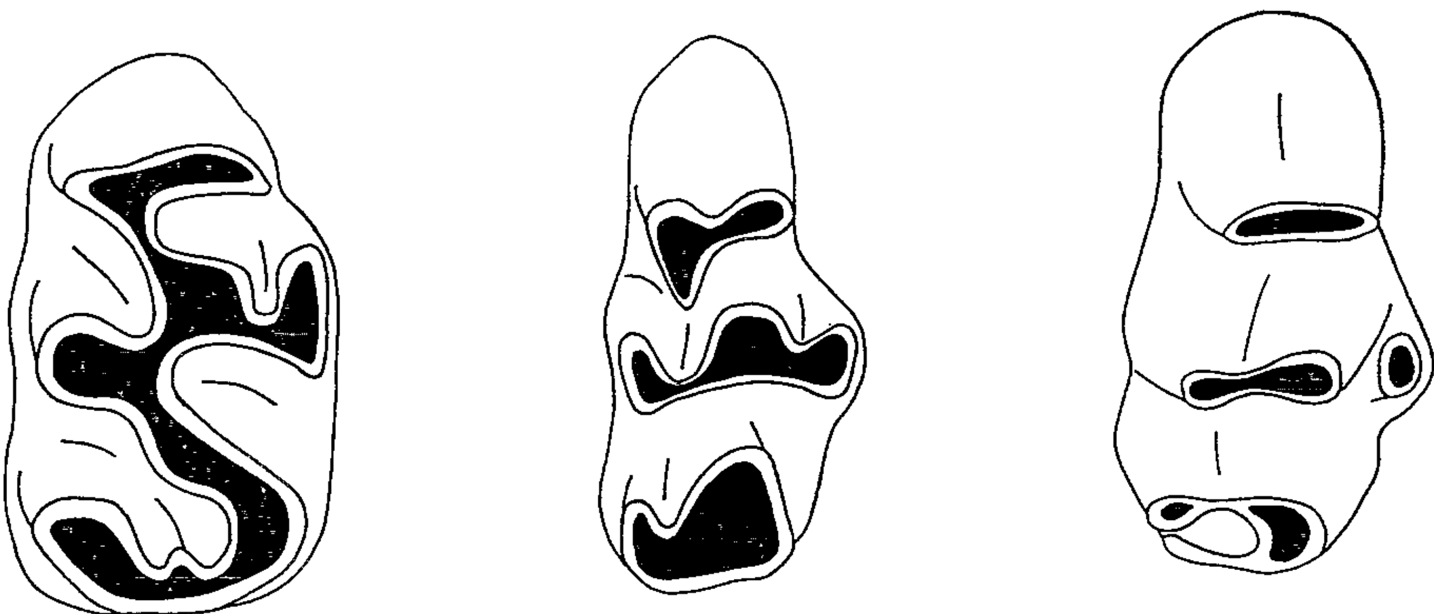


Fig. 2. — Première molaire supérieure droite de *Petromyscus*, *Dendromus*, *Steatomys* (*de gauche à droite*).

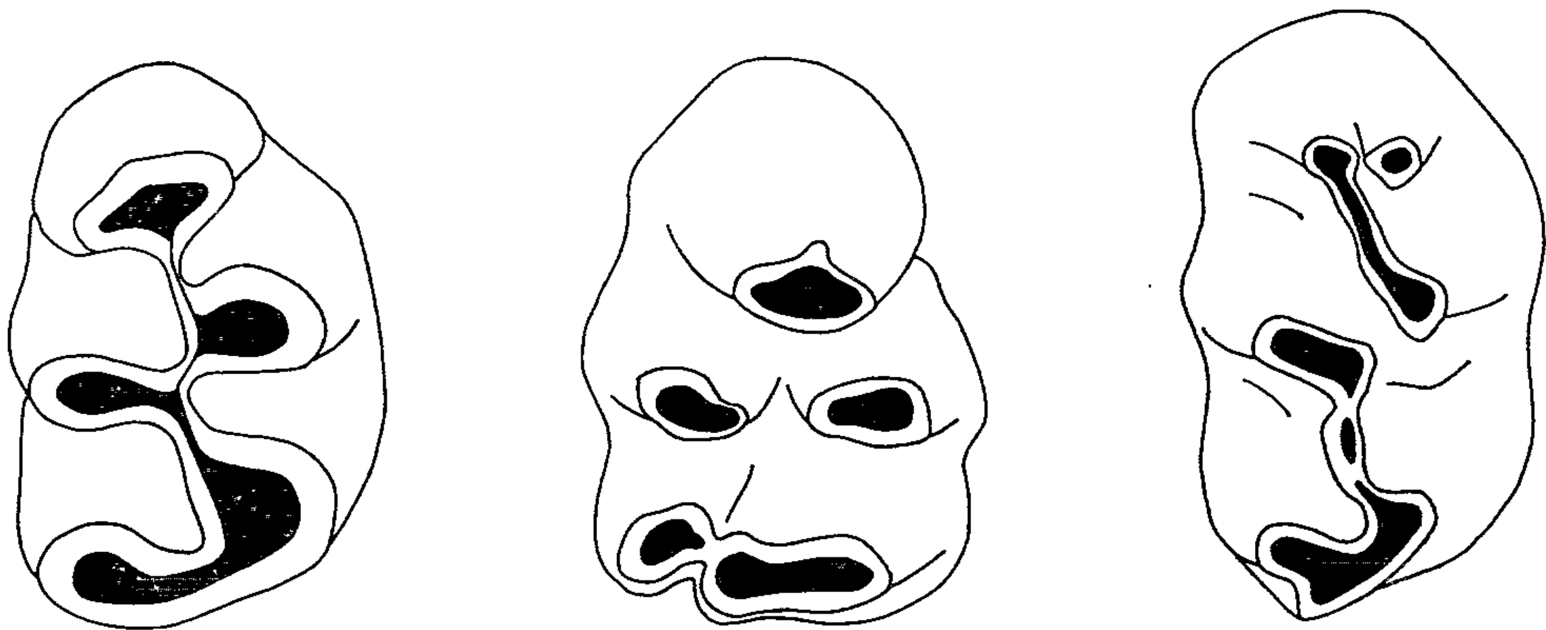


fig. 3. — Première molaire supérieure droite de *Macrotarsomys*, *Gerbillus*, *Mystromys* (*de gauche à droite*.)

deux petites cuspides supplémentaires situées encore plus en avant, existent chez de très rares individus : cf. *fig.* 284 *in* Stehlin et Schaub, 1951).

Ceci est encore plus évident chez *Beamys* et *Saccostomus* (*Cricetomyinæ*) (*fig.* 1), ainsi que chez *Petromyscus* (*Dendromurinæ*) (*fig.* 2). On comprend la constitution de la troisième lame de la M^1 de *Beamys* et de *Saccostomus* par l'examen de la disposition des cuspides qui correspondent à cette lame sur la molaire homologue de *Cricetomys* : la cuspide cingulaire libre de ce dernier correspond à la cuspide linguale de la troisième lame des autres genres. Des observations du même ordre peuvent être faites sur les M^2.

Les *Cricetomyinæ* peuvent donc être définis comme des Rongeurs (Glires) *Cricetidæ* africains pourvus de poches buccales, ayant une disposition des cuspides encore peu différente de celle des *Cricetidæ* typiques, et dont la M^3 n'est pas particulièrement réduite. Ce dernier caractère distingue les *Cricetomyinæ* des *Dendromurinæ* chez lesquels la M^3 est habituellement très réduite; il faut souligner toutefois l'inconstance de cette réduction chez *Petromyscus*, genre rapporté aux *Dendromurinæ* bien que ses affinités avec les *Cricetinæ* et les *Cricetomyinæ* soient cependant particulièrement étroites.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(*Laboratoire de Mammalogie, Muséum national d'Histoire naturelle, 55, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

ANATOMIE. — *Contribution à l'étude de la paroi de l'utérus à l'aide d'un procédé permettant la microdissection.* Note (*) de M. **Henri de Tourris**, présentée par M. Gaston Cordier.

L'auteur présente un procédé permettant une microdissection de la paroi de l'utérus, permise par une préparation association à la formaline, la congélation à — 40°. On découvre un agencement anatomique reposant sur une unité fonctionnelle, la lame musculaire, constituée par une condensation de fibres musculaires lisses. La méthode paraît utilisable pour tous les viscères creux.

La paroi de l'utérus a été étudiée très tôt à l'aide des coupes histologiques, car la densité des tissus rend très difficile une dissection. Dès les premiers travaux, on découvrit une richesse considérable en fibres musculaires lisses, faisant de l'utérus un muscle creux. Plusieurs couches furent décrites : superficielle, longitudinale, intermédiaire, plexiforme, très épaisse dans l'espèce humaine, et interne circulaire. Ces fibres musculaires lisses se retrouvent du reste tout le long du tube génital, depuis les trompes jusqu'au vagin, avec un maximum de développement au niveau du corps utérin. Une région reste particulièrement difficile à étudier, correspondant au segment intermédiaire entre la chambre utérine et le vagin, et individualisant le canal cervical. Le tissu conjonctif y paraît beaucoup plus abondant, mais un accord sur le rôle respectif du tissu musculaire et conjonctif n'a pas été encore réalisé entre les différents chercheurs.

La difficulté essentielle réside pour nous dans la reconstitution des structures à partir de coupes histologiques relativement très minces, semblables à un plan virtuel sans aucun relief. Goertler, en 1931 [1], chercha à obtenir un relief sur des coupes épaisses de 50 à 100 μ qu'il saupoudrait de poudre de bronze et de graphite pour les étudier ensuite à la lumière polarisée. Ses observations le conduisirent à une conception nouvelle de l'architecture utérine, celle-ci étant constituée de faisceaux musculaires spiralés, issus des trompes et descendant obliquement vers le col, en s'entrecroisant. Cette disposition existerait dès la naissance et la grossesse ne ferait qu'entraîner une sorte de déplissement ayant pour conséquence l'effacement, puis la dilatation du canal cervical.

Notre procédé a pour but une recherche directe sur des tranches de sections d'organes et non des coupes histologiques, même épaisses. Or, la lecture de coupes d'utérus frais ou conservés par les moyens classiques, est impossible. La surface apparaît uniformément lisse sans aucun relief. C'est pourquoi, nous avons mis au point une préparation originale, associant la formaline, la congélation — 40° et la dessiccation, qui entraîne une séparation physique des éléments musculaires et du tissu interstitiel, et permet alors une microdissection.

Immédiatement après prélèvement, les utérus sont immergés dans une solution de formaline à 10 %, pendant 15 jours, ce qui entraîne une diminution considérable du volume de l'organe, rétracté et dur.

Au bout de ces 15 jours, les pièces sont réfrigérées à — 40° pendant encore deux semaines.

Elles sont alors sectionnées dans le sens de la longueur, ou en largeur. La coloration de la surface est obtenue en les trempant dans un bain de fuschine phéniquée pendant 3 h; les pièces sont alors laissées à l'air jusqu'à dessiccation, ce qui demande encore quelques heures.

L'appareil utilisé pour l'étude de la surface des pièces était un épitechnoscope de Zeiss, permettant des grossissements de 6, 9, 12, 25 et 40. L'éclairage est perpendiculaire et la vision binoculaire. Le matériel de dissection est le même que celui utilisé par la zoologie fine. L'étude porte non seulement sur la surface, mais aussi sur les arêtes des pièces, tandis que les microaiguilles cherchent à dissocier les différents constituants.

Résultats. — Le fait essentiel est l'existence d'un relief très marqué, lié à la séparation des éléments musculaires du tissu conjonctif. Le muscle lisse coloré en rouge par la fuchsine, apparaît en saillie et se différencie du tissu interstitiel, beaucoup plus clair, d'aspect friable et cotonneux. Si l'on utilise des aiguilles et des pinces très fines, on peut obtenir une séparation des tissus et suivre sur une profondeur de 1 à 2 mm les éléments musculaires.

Une étude méthodique permet alors un certain nombre de constatations, suivant le grossissement utilisé.

A un grossissement relativement faible de 6, 9 et 12, les éléments musculaires apparaissent disposés en *travées* sensiblement parallèles. Sur des coupes longitudinales, les travées descendent le long du grand axe de l'organe. Elles sont très nettes dans la partie superficielle et l'on peut les suivre depuis le corps utérin, le long du canal cervical, jusqu'au niveau de la paroi vaginale, dans laquelle elles se continuent. Toutefois, à hauteur du museau de tanche, une partie des travées pénètre à l'intérieur de la lèvre du col et s'y épanouit, en formant une sorte d'éventail. Cette disposition, relativement schématique dans les couches superficielles de l'organe, se modifie quelque peu dans les zones intermédiaires et profondes :

— au niveau du corps, elles sont beaucoup plus tassées les unes contre les autres, et tendent à s'incurver autour des nombreux vaisseaux occupant la zone dite plexiforme;

— à hauteur de l'isthme, les éléments musculaires forment une condensation nette;

— le long du canal cervical, les travées sont nettement plus fines et le tissu interstitiel beaucoup plus abondant.

Mais si l'on étudie des coupes horizontales d'utérus, on note avec surprise une disposition relativement circulaire et concentrique des éléments

musculaires s'opposant apparemment à la disposition longitudinale des coupes verticales. L'explication de cet aspect est donnée par l'étude des *arêtes* des pièces à l'union des faces horizontales et verticales. On s'aperçoit que les travées musculaires forment en quelque sorte des enveloppes superposées, épousant la forme de l'utérus, du canal cervical et en continuité avec la paroi vaginale.

Cette disposition en travées s'observe aussi bien sur les utérus gravides ou non, sur des pièces de fœtus à terme, mais aussi d'animaux domestiques. Elle implique à notre sens *une architecture musculaire continue du corps utérin jusqu'au vagin*, avec une condensation particulière au niveau du corps, une diminution relative au niveau du canal cervical, au profit du tissu interstitiel, et une disposition particulière au niveau de la partie inférieure, puisque la partie externe se continue dans le vagin et que les éléments plus internes s'épanouissent en éventail dans le museau de tanche.

Avec un grossissement plus important — de 25 à 40 — une nouvelle surprise attend l'observateur. On s'aperçoit, en effet, que les travées sont formées de *petites lames musculaires* suivant une direction spiralée, de dehors en dedans et de bas en haut, à la partie superficielle. Il est aisé de reconnaître ces lames disposées dans les travées. Sur les coupes longitudinales, elles sont tranchées presque perpendiculairement à leur grand axe; avec des microdissecteurs, on peut les suivre, les isoler et les observer. On constate qu'il s'agit d'éléments mesurant environ 1 mm, soit 1000 μ formés eux-mêmes de petits rubans qui convergent pour former le corps de la lame et divergent aux extrémités pour former d'autres lames. Chaque ruban paraît lui-même formé d'un certain nombre de fibres lisses suivant un grand axe.

Ces lames sont très aplaties à la superficie. A la partie moyenne, elles tendent à se renfler et offrent plutôt une section ovalaire. De plus, le grand nombre des vaisseaux de la couche plexiforme modifie la disposition schématique de la superficie. Elles tendent à s'enrouler autour de la lumière de ceux-ci, en continuité avec leur paroi musculaire, mais la disposition générale est un axe oblique, en bas et en dedans, presque horizontal. Si l'on rapproche de la muqueuse les lames sont de plus en plus fines, mais on les suit jusque dans la sous-muqueuse.

Il en est de même du canal cervical et du museau de tanche. Bien que le tissu interstitiel soit beaucoup plus abondant, une *armature* musculaire est partout retrouvée.

De telles constatations ne sont pas, selon nous, en opposition avec les descriptions classiques. Elles apportent néanmoins une notion nouvelle, qui est la conception d'une unité anatomique musculaire lisse, beaucoup plus grande que la fibre musculaire lisse.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) GOERTLER, *Die Architektur der Muskelwand den meuschliden uterus un ihr bedentung Morph.* (*J. B.*, 65, Heft I, 1930, p. 245).

CYTOLOGIE. — *Procédés de décalcification adaptés à la préservation de la substance golgienne.* Note (*) de MM. **Dragoslav Mitrović** et **Léon-Georges Chevance**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les auteurs présentent trois techniques de décalcification qui permettent, en microscopie optique, la recherche de la substance golgienne au niveau des cellules incluses dans un tissu calcifié.

Les modalités classiques de la décalcification sont incompatibles avec la mise en évidence correcte de la substance golgienne. Pour combler cette lacune, nous avons mis au point les protocoles suivants de décalcification qui, combinés aux techniques habituelles d'imprégnation argentique, permettent d'obtenir des résultats concluants en microscopie optique. Il s'agissait d'os longs de rats, âgés de dix jours à un mois et demi.

Première technique : *Décalcification par l'acide sulfosalicylique :*

a. Fixer dans le liquide de Cajal (10 % de formol neutralisé dans une solution de nitrate d'urane à 1 %) ou dans le liquide de Da Fano (10 % de formol neutralisé dans une solution de nitrate de cobalt à 1 %) durant 24 h à 4° ;

b. Laver, durant 10 mn, dans trois à quatre bains d'eau distillée;

c. Imprégner la pièce à 4°, durant 24 à 48 h, dans une solution fraîchement préparée de nitrate d'argent à 1,5 %;

d. Laver soigneusement durant 1 à 2 h (selon la taille des pièces) dans de l'eau distillée renouvelée plusieurs fois, à l'obscurité;

e. Réduire à + 4° durant 24 h dans le réducteur de Cajal fraîchement préparé :

Hydroquinone	2 g
Formol 10 %	100 ml
Sulfite de soude	0,5 g

f. Laver à l'eau distillée renouvelée pendant plusieurs heures.

Toutes ces opérations doivent être effectuées à l'obscurité.

g. Décalcifier la pièce durant un à trois jours, suivant son importance, à la température du laboratoire, dans l'acide sulfosalicylique en solution aqueuse à 6 %;

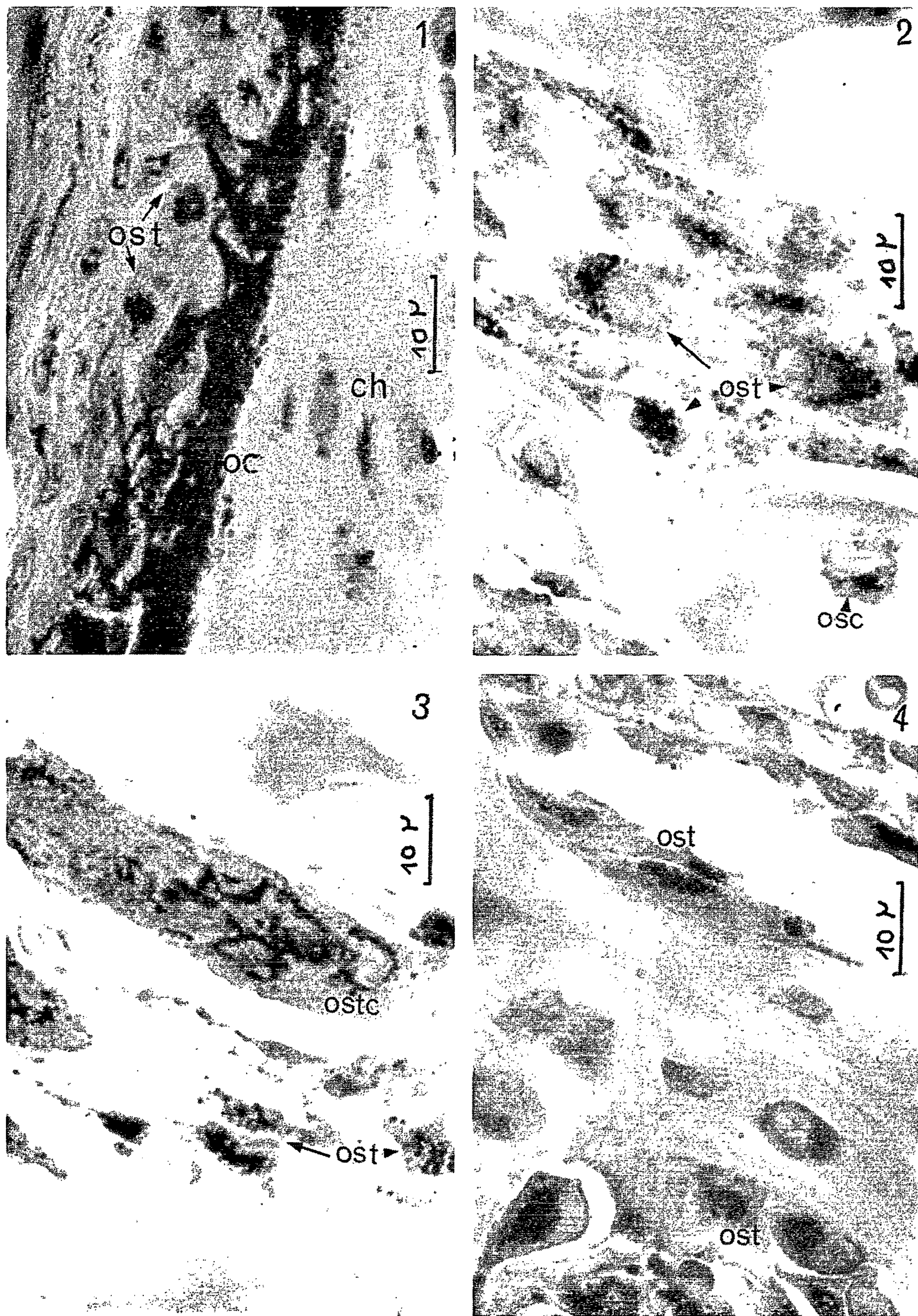
Explication des Figures.

Fig. 1. — Tibia de rat âgé de 15 jours. Décalcification par l'acide sulfosalicyclique. (Ost, ostéoblastes; Ch, chondrocytes; oc, os calcifié).

Fig. 2. — Tibia de rat âgé de 7 semaines. Décalcification par Formol-E. D. T. A. (Ost. ostéoblastes; Osc, ostéocytes).

Fig. 3. — Tibia de rat âgé de 7 semaines. Décalcification par Formol-E. D. T. A. (Ostc, ostéoclastes).

Fig. 4. — Tibia de rat âgé de 7 semaines. Fixation-décalcification par Formol-cobalt-E. D. T. A. (Ost, ostéoblaste).


1
ost
10 μ
ch
oc
2
10 μ
ost
osc
3
10 μ
ostc
ost
4
ost
10 μ
ost

h. Laver durant 1 h à l'eau distillée;

i. Déshydrater, éclaircir au toluène ou à l'essence de cèdre, inclure à la paraffine.

DEUXIÈME TECHNIQUE : *Décalcification par le complexon III en solution neutralisée.*

Cette technique comporte deux variantes :

Premier procédé :

a. Fixer et laver comme dans les deux premiers temps de la technique précédente;

b. Préparer la solution décalcifiante suivante :

Formol 20 %	*aa*
Complexon III en solution saturée	

Neutraliser à pH 7 par la lessive de soude. Une telle solution demeure stable durant plusieurs mois et, fonctionnant comme un tampon, ne modifie pas son pH au cours de la décalcification. La durée de cette décalcification est évidemment fonction de la masse du prélèvement, mais elle peut être poursuivie plusieurs jours sans inconvénient;

c. Laver soigneusement 2 à 3 h dans l'eau distillée renouvelée;

d. Imprégner durant 24 à 48 h dans une solution de nitrate d'argent à 1,5 %;

e. Laver de 30 mn à 1 h dans l'eau distillée renouvelée;

f. Réduire durant 24 h dans le réducteur de Cajal;

g. Laver plusieurs heures à l'eau distillée renouvelée;

h. Déshydrater, éclaircir, inclure comme précédemment.

Deuxième procédé :

a. Fixer et décalcifier *simultanément* durant 24 h à + 4° dans le mélange suivant :

Solution aqueuse saturée de complexon III..........	100
Nitrate de cobalt cristallisé........................	1
formol à 40 %..................................	10

Neutraliser cette solution par la lessive de soude à pH 7. Elle demeure stable durant au moins deux semaines.

Si après cette « fixation-décalcification » la pièce n'est pas complètement décalcifiée, la transporter sans lavage, dans la solution décalcifiante suivante :

Formol 20 %	*aa*
Complexon III en solution saturée	

également neutralisée par la lessive de soude à pH 7.

b. Appliquer ensuite les différents temps de la technique précédente.

Deux points doivent être soulignés en ce qui concerne ces différents procédés.

1° *L'ensemble des opérations jusqu'au temps de réduction inclus doit s'effectuer à l'obscurité.*

2° Pour ces trois recettes, *le traitement sur lame* après obtention des coupes, qui doivent être minces (2 à 3 μ) comporte un éclaircissement au chlorure d'or à 0,2 % durant 1 à 5 mn, un lavage à l'eau distillée suivi d'une fixation à l'hyposulfite de soude à 5 % durant 30 s à 1 mn, enfin un lavage à l'eau courante prolongé durant au moins 10 mn, la coloration de fond est facultative.

Conclusion. — Valeur générale de ces méthodes :

Elles permettent d'étudier la substance golgienne sur des coupes de tissus décalcifiés inclus dans la paraffine et qui peuvent donc être d'une grande finesse. C'est dire leur intérêt dans l'étude des phénomènes cytologiques normaux de l'ossification et dans celle des altérations cytologiques au niveau de prélèvements pathologiques : deux domaines où la cytologie n'a, jusqu'à présent, joué qu'un rôle effacé.

Dans le détail, chacune de ces méthodes appelle le commentaire suivant :

Méthode à l'acide sulfosalicylique. — Cet acide fut employé par Gomori dans l'étude du calcium sur pièce, car il ne fait pas disparaître l'argent réduit à la différence des acides minéraux. Nous avons constaté qu'il respecte également l'argent réduit en rapport avec la substance golgienne, substance préalablement insolubilisée par la fixation et imprégnée par l'argent, ceci malgré le pH très acide (voisin de 1) auquel est conduit cette décalcification. Cette méthode a l'inconvénient de provoquer un certain empâtement du fait qu'elle met à la fois en évidence les localisations calciques où s'est opérée la substitution par le sel d'argent et la substance golgienne des cellules de ces mêmes régions. En outre, la conservation des structures histologiques n'est pas parfaite en raison du pH acide de la décalcification.

Décalcification par le formol-complexon selon les deux variantes indiquées. — Ces méthodes ont l'avantage de permettre une décalcification complète de la pièce à pH neutre avant toute imprégnation argentique. Les tissus calcifiés ne retiennent plus, en ce cas, les sels d'argent. Dès lors l'imprégnation argentique des corps de Golgi s'effectue comme sur n'importe quel autre tissu. En outre, l'intégrité des structures cytologiques est respectée au maximum, puisque les opérations de fixation et de décalcification s'effectuent entièrement à pH neutre.

Enfin, la dernière variante offre l'intérêt de réduire le nombre de bains, puisque fixation et décalcification s'y effectuent de façon synchrone. Elle convient particulièrement aux pièces dont le volume est tel qu'il n'exige pas une décalcification dépassant 24 h. Or, on peut admettre, d'après nos observations, que, pour la solution de cobalt-complexon III par exemple, la chélation du calcium est de l'ordre de 25 à 30 mg par 24 h.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) H. B. Fell, *J. Morphol.*, 40, 1925, p. 417.
(2) J. C. Hill, *Arch. Exper. Zellforsch. Geweb.*, 18, 1936, p. 496.
(3) J. J. Pritchard, *J. Anat.*, 86, 1952, p. 259.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Faculté des Sciences de Paris*).

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse expérimentale de la chondrogénèse dans le bourgeon de membre de la Souris.* Note (*) de MM. **Jacques Mulnard** et **Jean Milaire**, présentée par M. Robert Courrier.

Une analyse expérimentale de la chondrogénèse du bourgeon de membre a été entreprise chez la Souris au moyen de la culture de tissus. Le développement *in vitro* de bourgeons intacts, trypsinisés ou versénisés, et d'associations entre épiblaste et mésoblaste isolés au versène ou à la trypsine montre que la chondrogénèse se réalise sous l'influence de l'épiblaste muni de sa couche basale.

Dans le but de déterminer si la différenciation de masses cartilagineuses aux dépens du mésoblaste se réalise, dans le bourgeon de membre de la Souris, spontanément ou sous l'influence d'un facteur épiblastique, nous avons étudié 203 bourgeons provenant de 99 embryons âgés de 9 jours (bourgeons antérieurs) ou de 10 jours (bourgeons postérieurs, les plus nombreux). Les explants sont cultivés en goutte pendante à l'interface du verre et d'un coagulum composé de liquide de Tyrode, d'extrait embryonnaire de Poulet et de plasma de Coq à parties égales. La séparation de l'épiblaste et du mésoblaste est obtenue par l'action de la trypsine ou du versène en solutions respectivement à 3 et 0,1 % dans du liquide de Tyrode sans calcium ni magnésium.

Le *bourgeon complet*, explanté sans traitement, se comporte *in vitro* comme Fell et Robison l'ont décrit chez le Poulet [(1), (2)] : l'épiblaste s'isole en vésicules, le mésoblaste s'accroît et migre périphériquement tandis qu'au centre se forment des condensations mésenchymateuses qui se chondrifient vers le 6e jour.

Le *mésoblaste isolé* à la trypsine ou au versène et explanté seul peut suivre deux évolutions : prélevé avant la fin du 9e jour pour le bourgeon antérieur, du 10e jour pour le postérieur, il ébauche une faible croissance périphérique, puis cesse toute activité, dégénère et se disperse. Prélevé après ce stade, il s'accroît et se chondrifie dans les délais normaux. Les expériences qui sont décrites ci-après concernent toutes des stades antérieurs à ce *seuil de détermination.* Elles ont été systématiquement contrôlées par explantation de mésoblaste isolé seul.

La combinaison *in vitro* de mésoblaste et d'épiblaste isolés à la trypsine ne présente aucune croissance et il ne s'y forme jamais de cartilage tandis qu'un bourgeon trypsinisé mais explanté intact se comporte comme un bourgeon non traité, fournissant d'importantes masses cartilagineuses. La simple séparation de l'épiblaste et du mésoblaste après trypsinisation supprime donc un facteur décisif pour la croissance et la chondrification. Nous avons pu vérifier *in vivo*, et sur des coupes histologiques, que la couche basale, PAS positive, de l'épiblaste est éliminée par cette manœuvre.

L'association *in vitro* de mésoblaste et d'épiblaste isolés au versène ou celle de mésoblaste isolé à la trypsine et d'épiblaste isolé au versène donne régulièrement une importante croissance mésoblastique et la condensation de masses qui se chondrifient dans les délais normaux. En revanche, l'association de mésoblaste isolé au versène et d'épiblaste isolé à la trypsine échoue dans tous les cas, comme le fait le mésoblaste seul. Nous avons pu vérifier à la fois *in vivo* et sur contrôle histologique que le versène *préserve la couche basale, qui reste adhérente à l'épiblaste.*

Conclusions. — Il résulte de cette première étape expérimentale que la croissance et la chondrification du mésoblaste du bourgeon de membre sont, chez la Souris, déterminées par une influence extrinsèque émanant de l'épiblaste *pourvu de sa couche basale*, sans qu'il soit actuellement possible de décider quelle est la part qui revient à chacune des deux structures. Cette influence épiblastique s'exerce en premier lieu sur la croissance du mésoblaste, ce qui confirme une notion déjà antérieurement établie chez le Poulet et le Xénope où la cape apicale stimule la croissance du mésoblaste sous-jacent ([3]). Il est actuellement impossible de dissocier les effets sur la croissance et sur la chondrification, et notamment de décider si le déclenchement de la croissance entraîne *ipso facto* la capacité chondrogénique, ou si celle-ci est induite indépendamment. On peut cependant faire remarquer qu'*in vitro* la quantité de cartilage formé n'est pas proportionnelle à l'intensité de la croissance. Une expérience préliminaire indique d'autre part que la propriété mise en évidence existe dans toute l'étendue de l'épiblaste du bourgeon. Son caractère d'éventuelle spécificité sera prochainement étudié.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) H. FELL, *Arch. exp. Zellforsch.*, 7, 1928, p. 390.
([2]) H. FELL et R. ROBISON, *Biochem. J.*, 23, 1929, p. 767.
([3]) P. A. TSCHUMI, *Rev. Suisse Zool.*, 69, 1962, p. 239.

(*Université Libre de Bruxelles, Faculté de Médecine, Laboratoire d'Anatomie et d'Embryologie humaines, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets du tricyano-amino-propène (TRIAP) sur les signes histologiques de l'activité neurosécrétrice de l'hypothalamus du Rat.* Note (*) de M. **Raymond Seïte** et Mlle **Ariane Monneron**, présentée par M. Robert Courrier.

Le triap provoque une augmentation précoce de l'activité élaboratrice des cellules neurosécrétrices, avec participation nucléaire sans doute directe, suivie d'une déplétion prolongée. La phase d'hyperactivité, et les modalités de la déplétion, attirent l'attention sur de nombreux groupes cellulaires Gomori-positifs, situés loin des noyaux supraoptiques et des noyaux paraventriculaires et en étroite relation avec des vaisseaux hypothalamiques. Le rôle de ces vaisseaux dans le transport du neurosécrétat est à nouveau évoqué.

L'activité neurosécrétrice de l'hypothalamus a été soumise à de très nombreuses tentatives de modifications expérimentales ayant pour but d'agir de façon spécifique sur les fonctions connues ou présumées de la « glande diencéphalique ».

Il nous est apparu que l'utilisation d'agents pharmacodynamiques aspécifiques, susceptibles d'agir directement sur le neurone neurosécréteur comme sur d'autres catégories neuronales, pourraient permettre de mieux connaître le phénomène neurosécrétoire dans ce qu'il a de fondamental.

C'est ainsi que le pentétrazol provoque des modifications qui nous ont amenés à discuter précédemment [1] de certains problèmes concernant les voies d'élimination du neurosécrétat, l'existence éventuelle d'un cycle sécrétoire, etc.

C'est dans cette perspective que nous rapportons les résultats fournis par le tricyanoaminopropène (TRIAP), après que Hydén et son école [2] aient montré que cette drogue est capable de provoquer une augmentation de l'ordre de 25 % du RNA et des protéines contenus dans les cellules du noyau de Deiters.

Une dose unique de 30 mg par kilogramme de triap a été injectée à 18 rats de souche Long Evans. Les animaux ont été sacrifiés dans un délai variant de 1 à 48 h après l'injection. Les hypothalamus fixés au Helly, coupés selon un plan frontal de référence, colorés par les méthodes classiques de mise en évidence du neurosécrétat et par le bleu de toluidine à pH 4,6, ont été comparés à ceux de neuf animaux témoins.

Dès la première heure qui suit l'injection, le phénomène caractéristique est une augmentation très nette de la charge en neurosécrétat des corps cellulaires et des prolongements des noyaux supra-optique (N. S. O.) et paraventriculaire (N. P. V.). Nous avons noté, parallèlement, une très forte basophilie et une hypertrophie des nucléoles et une augmentation fréquente de leur nombre (2 à 3 par noyau sur coupes de 7 μ). L'hypertrophie nucléaire est constante.

L'association de ces modifications nucléaires, et surtout nucléolaires avec une élaboration accrue de neurosécrétat pose de façon plus précise, semble-t-il, le problème de la participation du noyau cellulaire à l'activité neurosécrétrice, participation considérée jusqu'ici comme étant essentiellement indirecte.

L'augmentation de la charge en neurosécrétat nous a permis, par ailleurs, de mettre en évidence de nombreux groupes cellulaires, très riches en granulations, qui constituent de véritables manchons péricapillaires et qui réagissent eux aussi à l'injection de triap. Nous avons retrouvé avec une grande netteté ceux que Spengler et Huber ([3]) ont décrits sous la forme de « rosettes » et qui sont situés entre le N. S. O. et le N. P. V., mais également d'autres groupes disséminés dans l'hypothalamus antérieur, très loin du territoire des noyaux neurosécrétoires classiques.

Très rapidement, 2 h 20 mn à 2 h 40 mn après l'injection, une phase de déplétion des corps cellulaires s'installe, qui frappe l'ensemble des cellules neurosécrétrices et qui va persister jusqu'à la 48e heure. Les modifications nucléaires et surtout nucléolaires persistent durant cette phase.

Les péricaryons sont totalement dégranulisés et sont le siège d'une forte chromatolyse.

Le nombre des trajets neurosécrétoires diminue très précocement, mais il est important de noter qu'à aucun moment, dans le déroulement des phases successives du phénomène, nous n'avons observé une augmentation appréciable du neurosécrétat dans l'infundibulum.

Vers 24 h des trajets réapparaissent, mais les péricaryons demeurent très clairs; seule la zone de Golgi présente, dans certaines cellules, un semis discret de granulations.

En somme, le triap, drogue aspécifique et à action sans doute directe provoque une hyperactivité élaboratrice importante et précoce dans les cellules neurosécrétrices; la participation du noyau et du nucléole paraît être directe.

L'augmentation générale du neurosécrétat colorable qui en résulte permet de retrouver des groupes cellulaires très actifs, peu ou mal connus, pouvant être situés loin des N. S. O. et des N. P. V. proprement dits, réagissant comme eux à la drogue, mais se caractérisant tous par leur étroite relation avec des vaisseaux hypothalamiques. Il nous semble que toute tentative d'interprétation des expériences de stimulation ou de destruction stéréotaxique, en ce qui concerne le rôle de la neurosécrétion, devrait tenir un plus grand compte de ces groupes, dont l'étude topographique mérite certes d'être plus poussée qu'elle ne l'est à l'heure actuelle.

Une phase de déplétion de tous les péricaryons qui s'étend au moins sur 48 h, suit cette phase d'hyperactivité.

Une réapparition de trajets contenant du neurosécrétat vers la 24e heure, semble correspondre à une reprise visible de l'activité élaboratrice, insuffisante toutefois pour reconstituer le stock des corps cellulaires en neurosécrétat.

Enfin les relations étroites de certains groupes de cellules neurosécrétrices avec les vaisseaux, l'absence de variations nettes de la charge en neurosécrétat de l'infundibulum malgré les importantes modifications qui frappent tous les corps cellulaires et leurs prolongements, posent une nouvelle fois, à notre avis [*cf.* (1)], le problème du rôle des vaisseaux hypothalamiques eux-mêmes dans le transport du neurosécrétat.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) R. Seite, D. Picard et J. Luciani, *3rd Intern. Meet. Neurobiologists*, Kiel, 1962, in *Progress in Brain Research*, 5, Bargmann et Schadé, Elsevier Publ., Amsterdam, 1964, p. 171.

(2) H. Hydén, *Endeavour*, 83-84, 1962, p. 144.

(3) J. Spengler et P. Huber, *Pflüger's Arch.*, 269, 1959, p. 31.

(*Laboratoire d'Histologie I de la Faculté de Médecine de Marseille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Localisation cellulaire de la sécrétion d'intermédine dans l'hypophyse de fœtus humain en culture de tissus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Hermanus**, **Jean-Lambert Pasteels** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Des cultures d'hypophyse de fœtus humain qui, normalement, montrent uniquement la persistance de cellules à prolactine, contiennent, en outre, des cellules β lorsqu'elles sont maintenues dans une atmosphère enrichie en oxygène. La persistance et l'hypertrophie de ces éléments s'accompagnent d'une libération croissante d'intermédine dans le milieu de culture, fait qui permet d'attribuer la sécrétion de cette hormone aux cellules β chez l'Homme.

La signification fonctionnelle des soi-disant cellules basophiles ou cellules β de l'hypophyse humaine prête indubitablement à controverse. Il n'existe en réalité aucun argument qui permette d'homologuer avec certitude ces éléments aux cellules gonadotropes identifiées chez de nombreuses espèces animales. Bien au contraire, certaines constatations s'opposent à cette thèse. On observe par exemple que chez la Femme à terme, les cellules basophiles demeurent apparemment inchangées alors que la teneur de l'hypophyse en gonadotrophines devient presque nulle.

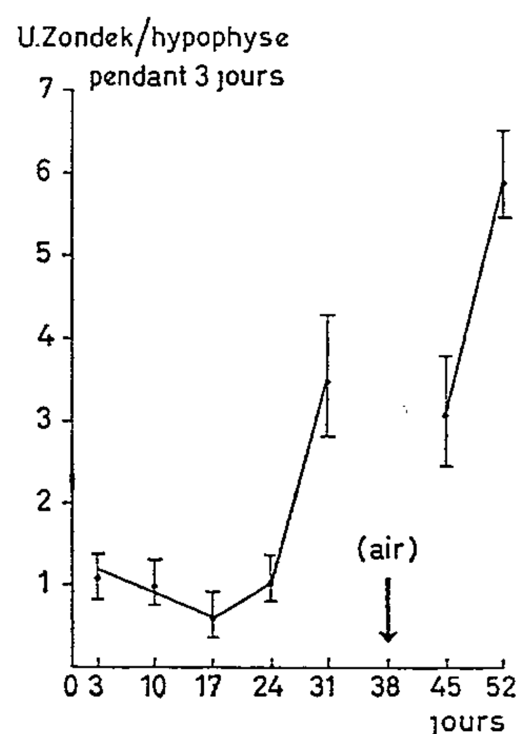
Suivant une autre conception, ces éléments correspondraient aux cellules du lobe intermédiaire, normalement absent chez l'Homme et sécréteraient l'intermédine [(1), (2)].

Les cultures de tissus pratiquées à partir d'hypophyses de fœtus humains se prêtent d'une manière favorable à la vérification d'une telle hypothèse. En effet, dès le troisième mois de la vie intra-utérine on assiste à la différenciation des cellules β et chez des fœtus plus âgés, l'hypophyse en contient toujours une proportion appréciable. Or, lorsqu'on maintient en culture de telles hypophyses dans une atmosphère riche en oxygène, on constate la persistance des cellules basophiles dans l'explant. Comme l'un de nous (3) l'a observé précédemment dans d'autres conditions de culture, les explants sont à nouveau formés en majorité de cellules à prolactine mais en outre, ils contiennent des cellules β qui demeurent apparemment bien vivantes après 52 jours de culture. Ces éléments sont aisément reconnaissables à leurs grosses granulations bien distinctes de celles des éléments gonadotropes et manifestant une affinité élective pour l'APS, le bleu d'aniline ou le bleu d'alizarine acide. De plus, ces éléments s'hypertrophient manifestement à mesure que la culture se prolonge. Il convenait donc de vérifier si de telles cultures sécrètaient bien de l'intermédine et si les quantités d'hormone libérée augmentaient avec la durée de la culture.

Matériel et techniques. — 108 explants provenant de l'hypophyse d'un fœtus humain de 7 mois ont été cultivés dans une atmosphère de 95 % d'oxygène et de 5 % de CO_2 pendant 8 semaines. Certains d'entre eux

ont été soumis à l'examen histologique au 10e, au 24e et au 52e jour de la culture. La présence d'intermédine dans le milieu de culture a été évaluée *in vitro* sur des fragments de peau de grenouille rousse, en mesurant l'expansion des mélanophores. Le même morceau de peau permet de réaliser sur les mêmes mélanophores reconnus individuellement, un test à « quatre points » en comparant à deux concentrations différentes, le milieu de culture étudié et une préparation standard d'intermédine ([4]). La sécrétion d'intermédine a été mesurée pendant les trois premiers jours de chaque semaine de culture, de la première à la huitième semaine.

Dès le 10e jour de culture, l'examen histologique des explants montre une disparition complète des cellules α normalement présentes dans une hypophyse de fœtus de 7 mois. Les prélèvements semblent constitués



en majorité d'éléments indifférenciés et l'on y observe en petit nombre des cellules β typiques réagissant au PAS et au bleu d'alizarine acide. Le même aspect s'observe à 24 jours mais à ce moment, les granulations acidophiles des cellules à prolactine sont mieux apparentes. Après 52 jours de culture, les cellules β sont nettement hypertrophiées et leur noyau contient un volumineux nucléole. Certaines d'entre elles apparaissent fortement chargées de granulations, d'autres sont partiellement dégranulées.

Les dosages effectués ont été enregistrés dans le graphique ci-joint. Chaque mesure y est encadrée des limites d'intervalle de confiance pour une probabilité de 95 %.

L'augmentation croissante de l'expansion des mélanophores provoquée par le milieu de culture apparaît bien correspondre à une libération d'intermédine *in vitro*. Il nous semble peu vraisemblable en effet de l'attribuer à une sécrétion de corticotrophine car une hypophyse libérée de ses connections hypothalamiques perd très rapidement la faculté de sécréter cette dernière hormone [([5]), ([6])]. Or, nous avons constaté qu'au cours de la huitième semaine, l'activité du milieu de culture est six fois plus

élevée qu'au début de l'expérience. Par contre, cette constatation cadre bien avec le fait que la déconnection hypothalamo-hypophysaire entraîne une hypertrophie du lobe intermédiaire chez le Rat et la Souris [(7), (8)] et demeure compatible chez le Chat avec un maintien de la sécrétion d'intermédine (9). De même, chez l'Homme, la section de la tige pituitaire semble avoir une influence favorable sur les cellules β envahissant le lobe postérieur (10). Or, on sait que cet envahissement basophile correspond chez l'Homme, suivant certains auteurs, à un lobe intermédiaire vestigial.

D'autre part, les dosages effectués le 38e jour de la culture méritent de retenir l'attention. En effet, dans la semaine précédant ces dosages, la culture n'a pas été soumise à une atmosphère enrichie en oxygène et dans ces conditions, nous n'avons pas réussi à déceler une libération d'intermédine. L'excès d'oxygène semble donc bien conditionner l'activité des cellules β. Telle est sans doute la raison pour laquelle, dans les conditions de culture normale d'hypophyses de fœtus humains, on n'observe pas la persistance des cellules β.

Cette expérience apporte donc un argument en faveur de la thèse attribuant aux cellules β de l'hypophyse humaine, la sécrétion d'intermédine.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) C. J. Morris, D. S. Russel, F. W. Landgrebe et C. M. Mitchell, *J. Endocrinol.*, 14, 1956, p. 263.

(2) H. D. Purves, *Sex and Internal Secretion*, 3e édit., 1961, p. 162.

(3) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439.

(4) Préparation d'intermédine, dosée à 9 unités Zondek/μg, obtenue des Laboratoires Chibret.

(5) M. Saffran, A. V. Schally et B. G. S. Benfey, *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 439.

(6) R. Guillemin et B. Rosenberg, *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 599.

(7) L. Desclin, *Acta biol. belg.*, 2, 1942, p. 376.

(8) R. M. May et F. Stutinsky, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 36, 1947, p. 201.

(9) C. Fisher, *Endocrinol.*, 21, 1937, p. 19.

(10) A. T. Rasmussen et W. J. Gardner, *Endocrinol.*, 27, 1940, p. 219.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur le trajet juxta-ventriculaire des vaisseaux de la neurohypophyse.* Note (*) de MM. **Henri Duvernoy** et **Jean-Georges Koritké**, présentée par M. Robert Courrier.

Bien que l'objet de nombreux travaux, le système porte hypophysaire apparaît encore d'une constitution obscure et complexe. Si les hypothèses avançées par G. B. Wislocki (1937) (1) puis par J. D. Green et G. W. Harris (1947) (2) sont maintenant définitivement admises, il semble bien que la fonction de ce système vasculaire de vecter les substances neurosécrétées à partir des fibres nerveuses de l'éminence médiane vers l'antéhypophyse ne soit qu'un aspect, bien que le principal, du fonctionnement du système porte.

Il nous est apparu en effet au cours de nos recherches sur l'angioarchitecture de l'hypophyse (H. Duvernoy et J. G. Koritke, 1963) (3) que plusieurs faits, mis à part les rapports entre le plexus primaire et les fibres nerveuses, pouvaient être admis : 1° le réseau primaire du système porte ne se limite pas à la seule région de l'éminence médiane, mais émet des prolongements dans la neurohypophyse tout entière; 2° ce réseau primaire présente des relations constantes avec les vaisseaux hypothalamiques voisins; 3° le plexus primaire présente des rapports étendus avec la cavité du ventricule, disposition plus particulièrement retenue ici.

Il est connu que les anses du plexus primaire atteignent parfois l'épendyme ventriculaire, ou même que courent sous cet épendyme de longs et volumineux capillaires appartenant au plexus primaire, mais l'importance de ce fait n'est pas apparue aux chercheurs qui ont principalement utilisé les méthodes d'étude sur coupes histologiques fines. Déjà sur coupes épaisses (200 μ) et après injection du système vasculaire par l'encre de Chine, les rapports des vaisseaux du plexus primaire avec la cavité du ventricule sont plus nettement visibles, mais c'est l'examen du plancher du recessus hypophysaire par voie endoventriculaire qui peut nous permettre d'apprécier d'un seul coup d'œil l'étendue de ces rapports. Cette technique d'observation fut déjà utilisée par B. Török (1954) (4) chez le Chien *in vivo*.

En effet, si l'on examine l'éminence médiane de l'hypophyse d'un chat par voie endo-ventriculaire (*fig.* 1), on constate qu'un grand nombre d'anses capillaires simples ou à plusieurs ramifications affleurent par leur sommet la cavité du ventricule et prennent alors, tant elles sont superficielles, la teinte noire intense de l'encre de Chine qu'elles contiennent. On peut noter que cet aspect se retrouve sur toute l'étendue remarquable du recessus hypophysaire chez le Chat, aussi bien au niveau de l'éminence médiane qu'en arrière au niveau de la tige ou plus en arrière encore au niveau du lobe postérieur. En avant, en regard de l'extrémité orale de

l'éminence médiane (entrance area de P. Martinez, 1960) ([5]) ainsi que latéralement, l'aspect est un peu différent; les anses capillaires se modifient et les vaisseaux du plexus primaire affleurent sur tout leur trajet la cavité du ventricule sous forme de longs capillaires et s'anastomosent avec les fins vaisseaux tubériens.

Chez les autres espèces étudiées et présentées ici, on observe des aspects fort voisins; chez le Lapin (*fig.* 2) nous retrouvons les anses capillaires de fort calibre qui viennent s'épanouir près de la cavité où elles font même saillie, tandis que dans la zone antérieure de l'éminence médiane, il existe un large réseau capillaire dont l'importance du trajet superficiel apparaît nettement et dont les éléments les plus antérieurs se prolongent vers les vaisseaux tubériens.

Des aspects analogues existent chez le Renard (*fig.* 3) où les anses capillaires sont plus complexes mais où leur caractère principal est leur épanouissement près du ventricule en de nombreuses petites anses secondaires; chez le Blaireau (*fig.* 4), les vaisseaux du plexus primaire voisins du ventricule ont un aspect en tire-bouchons, un trajet très long, des connexions hypothalamiques importantes.

Chez les Oiseaux, enfin (Canard, Poule, Pie, Buse, Pigeon), on trouve une disposition analogue; en effet, ainsi qu'il est décrit classiquement (J. Benoit et I. Assenmacher, 1947) ([6]), l'épaisseur de l'éminence médiane est en général dépourvue de vaisseaux, par contre un réseau de volumineux capillaires s'étend à proximité de la cavité du ventricule. Ces capillaires sont reliés d'une part aux vaisseaux hypothalamiques, et d'autre part au réseau capillaire qui tapisse la surface de l'éminence médiane.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Vue endoventriculaire du recessus hypophysaire du Chat observé de haut en bas (G × 6); la région orale occupe le haut de la figure.

Le sommet des anses capillaires apparaît en noir vif et atteint généralement la cavité ventriculaire. Ces anses sont indépendantes les unes des autres et d'aspect régulier. En avant et sur les côtés, elles sont remplacées par un réseau capillaire qui s'unit aux vaisseaux du tuber voisin.

Fig. 2. — Vue endoventriculaire du recessus hypophysaire du Lapin observé de haut en bas (G × 7,5).

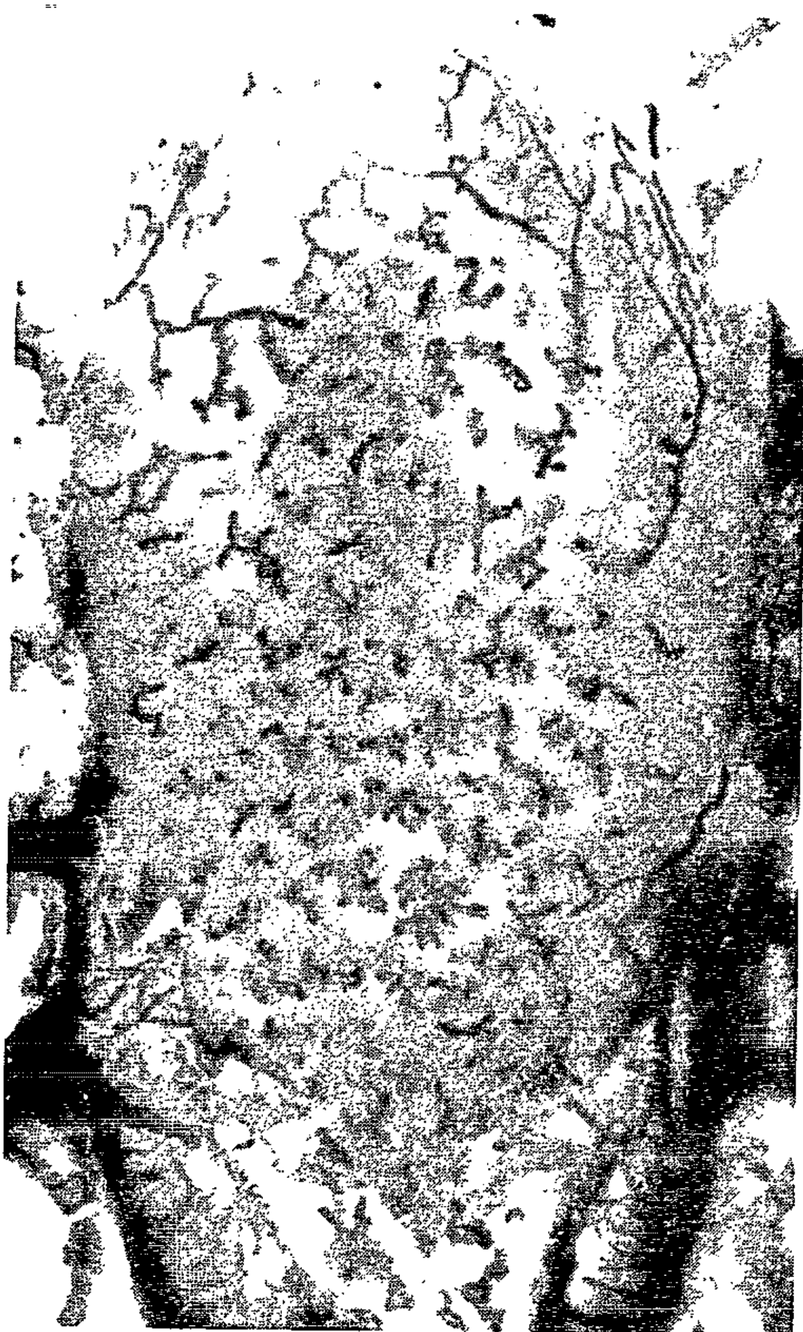
De volumineuses anses capillaires atteignent le recessus hypophysaire où elles font saillie. En avant, il s'agit de pelotons vasculaires en connexion avec les vaisseaux du tuber.

Fig. 3. — Vue endoventriculaire du recessus hypophysaire du renard observé de haut en bas (G × 7).

Des groupes de capillaires viennent du plexus primaire et s'épanouissent près du ventricule sous forme de nombreuses anses capillaires naissant d'un tronc commun.

Fig. 4. — Vue endoventriculaire du recessus hypophysaire du blaireau observé de haut en bas (G × 6); la région orale occupe le haut de la figure.

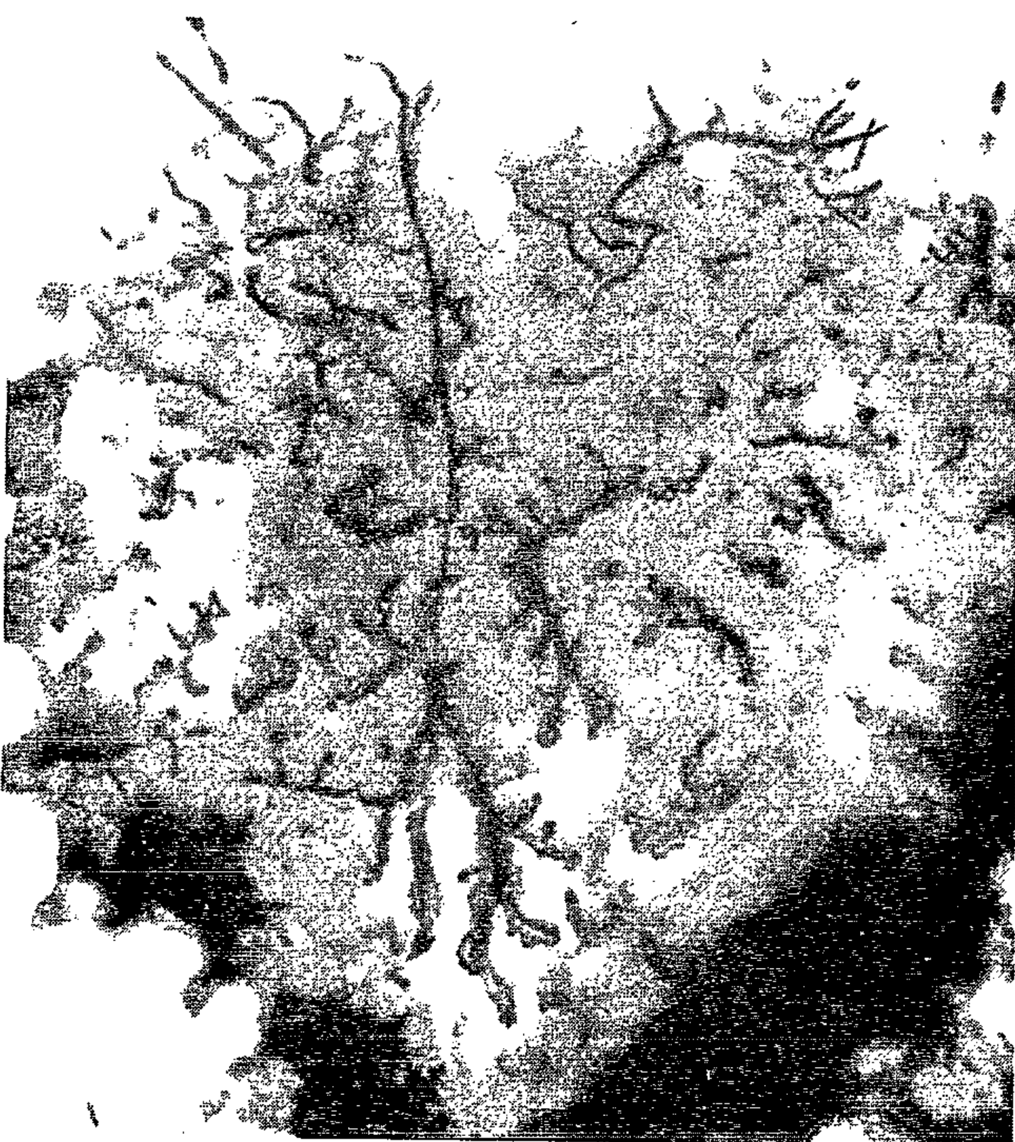
Le réseau capillaire en rapport avec le ventricule est constitué de longs vaisseaux souvent disposés en tire-bouchons et prenant rarement la forme d'anses capillaires. Ces vaisseaux atteignent en avant la région rétro-chiasmatique du tuber.



1



2



3



4

Ainsi, ces observations, par des méthodes semi-macroscopiques, permettent de penser qu'une grande partie du plexus primaire et par conséquent du sang qu'il contient, vient affleurer la cavité du ventricule. Il est bien évident qu'une telle méthode ne permet pas d'observer les rapports réels entre vaisseaux, épendyme et ventricule; ceux-ci ont été étudiés par des techniques plus fines par F. Löfgren (1960) ([7]) qui insiste sur cette zone de contact possible entre liquide céphalo-rachidien et sang du système porte. Le but des présentes recherches est précisément de souligner l'importance de l'étendue de cette zone de contact.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) G. B. WISLOCKI, *Anat. Rec.*, 69, 1937, p. 361-387.

([2]) J. D. GREEN et G. W. HARRIS, *J. Endocr.*, 5, 1947, p. 136-146.

([3]) H. DUVERNOY et J. G. KORITKÉ, *Contribution à l'étude de l'angioarchitectonie des organes circumventriculaires* (2e *Réunion Européenne d'Anatomie*, Bruxelles, 1963) (sous presse).

([4]) B. TÖRÖK, *Acta Morph. Acad. Sci. Hung.*, 4, 1954, p. 83-89.

([5]) P. MARTINEZ, *The structure of the pituitary stalk and the innervation of the neurohypophysis in the cat.* (*Thèse de Médecine*, Leiden, Luctor et Emergo, éd.).

([6]) J. BENOIT et I. ASSENMACHER, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 427-567.

([7]) F. LÖFGREN, *Anat. Anz.*, 109, 1960, p. 507-508.

(*Laboratoire d'Anatomie, École de Médecine de Besançon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Etude au microscope électronique des cellules gonadotropes antéhypophysaires du Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh.*) *intact ou castré.* Note (*) de MM. **Christian Girod**, **Paul Dubois** et **Michel Curé**, présentée par M. Robert Courrier.

La microscopie électronique confirme l'existence de trois types de cellules gonadotropes dans la *pars distalis* de l'hypophyse, chez le Hamster doré. Ces trois catégories cellulaires se distinguent les unes des autres par les caractères morphologiques de leurs granulations, par la disposition de leur ergastoplasme, par les variations ultrastructurales de leurs constituants cytoplasmiques au cours de la gestation, de la lactation ou à la suite de la castration.

L'étude des cellules gonadotropes antéhypohysaires au microscope électronique n'a encore fait l'objet que d'un nombre réduit de travaux effectués, pour la plupart, chez le Rat [*cf.* bibliographie *in* Herlant ([1]) et Pasteels ([2]), ([3])] et, dans quelques cas, chez la Souris [Barnes ([4])], la Chauve-Souris *Myotis myotis* et la Taupe [Herlant et Klastersky ([5]), ([6])], le Singe *Papio hamadryas* [Azzali ([7])]. Dans une Note précédente ([8]), nous avons décrit les types cellulaires de la *pars distalis* du Hamster doré mâle et femelle; en appliquant diverses techniques de coloration et d'histochimie, nous avons montré l'existence, chez cette espèce, de trois types de cellules gonadotropes : les cellules β ou cellules gonadotropes FSH, les cellules γ ou cellules gonadotropes LH et les cellules η ou cellules à prolactine.

Explication des Figures.

Planche I : Au cours de la gestation.

Fig. 1. — *En haut*, fragment de cellule gonadotrope LH : nombreuses granulations, légères dilatations du réticulum endoplasmique, quelques mitochondries. *En bas*, fragment de cellule à prolactine : ergastoplasme très développé et disposé en éléments concentriques, quelques mitochondries, peu de granulations. (« Coloration » par l'acide phosphotungstique; G × 11200.)

Fig. 2. — *En haut*, fragment de cellule gonadotrope LH. *En bas*, fragment de cellule à prolactine : remarquer l'ergastoplasme à disposition en travées parallèles. (« Coloration » par l'acide phosphotungstique; G × 11200.)

Fig. 3. — *En haut et à droite*, cellule à prolactine en charge : remarquer le développement de l'appareil de Golgi. *En bas*, cellule gonadotrope LH. *Dans le centre*, un petit fragment de cellule qu'on pourrait interpréter comme une gonadotrope FSH dont les granulations ont éclaté. (« Coloration » par l'acide phosphotungstique; G × 11200.)

Planche II : Au cours de la lactation.

Fig. 4 et 5. — Cellules à prolactine : remarquer la disposition de l'ergastoplasme, le développement de l'appareil de Golgi, les dimensions des granulations. Sur la figure 4, il existe plusieurs images de granulations en voie d'expulsion. (« Coloration » par l'acide phosphotungstique; G × 11200.)

Fig. 6. — *A gauche*, cellule à prolactine : remarquer le développement de l'ergastoplasme; quelques granulations au voisinage de l'appareil de Golgi. *Au centre*, fragment de cellule gonadotrope LH. *A droite*, fragment d'une autre cellule à prolactine. (« Coloration » à l'acide phosphotungstique; G × 11200.)

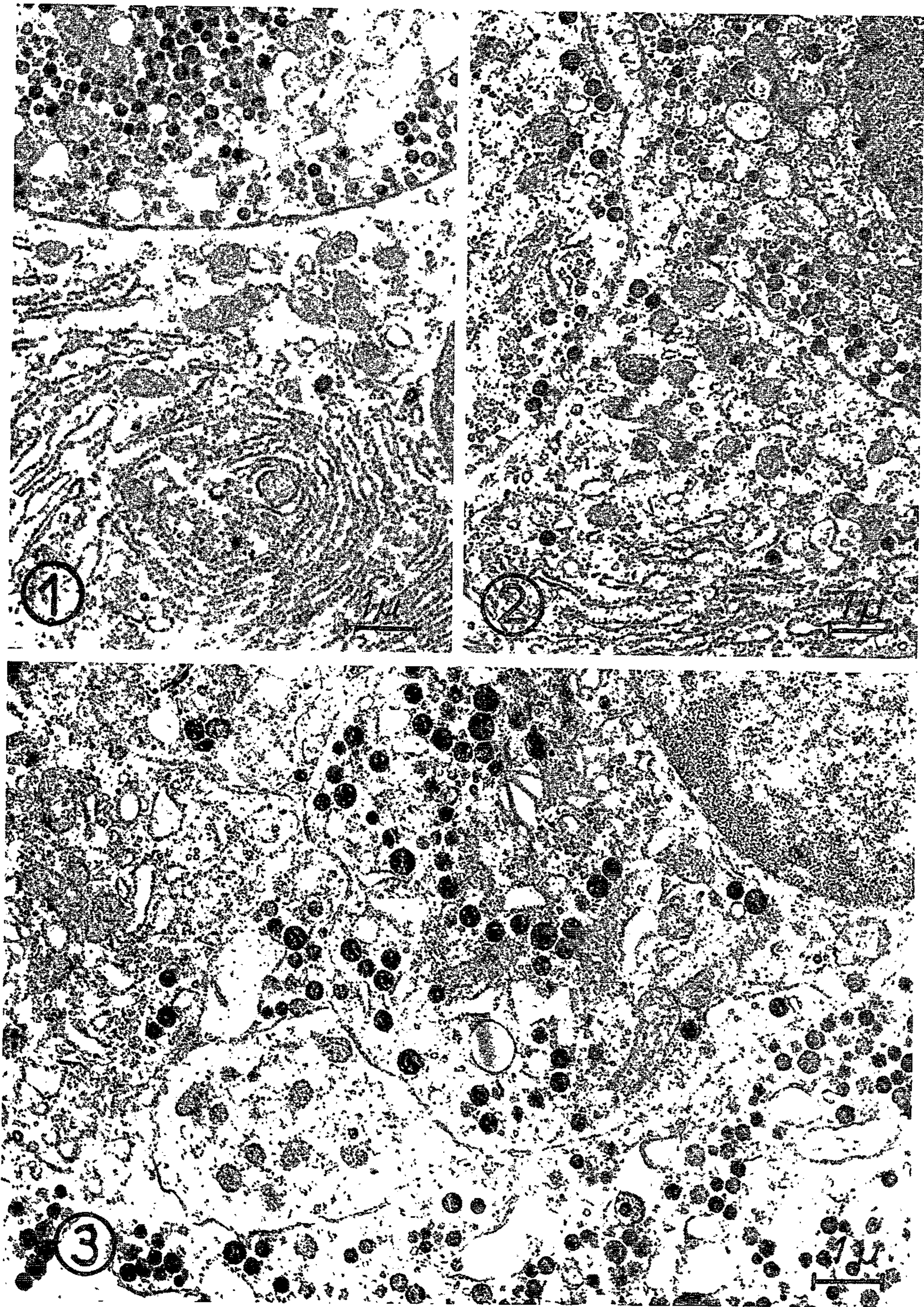
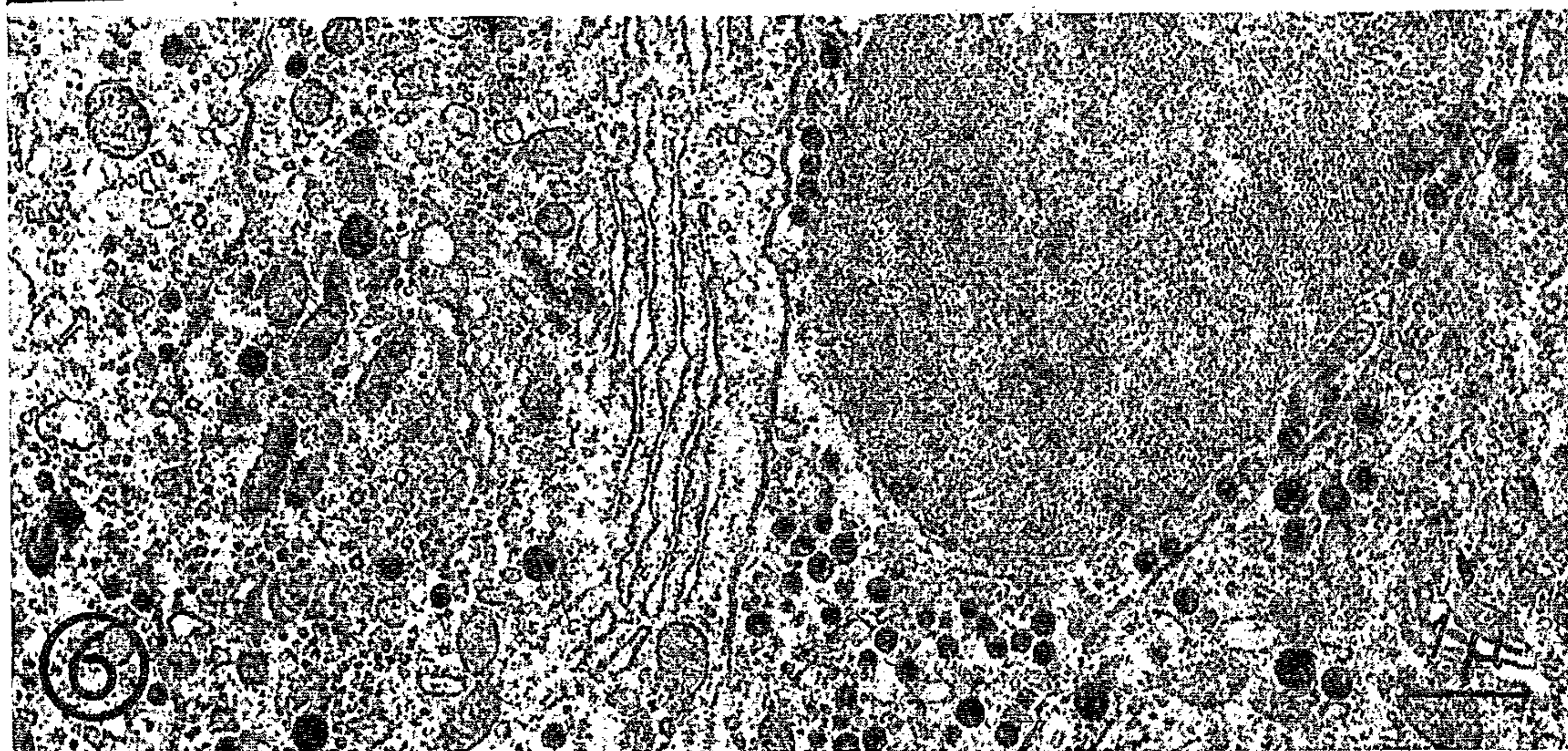
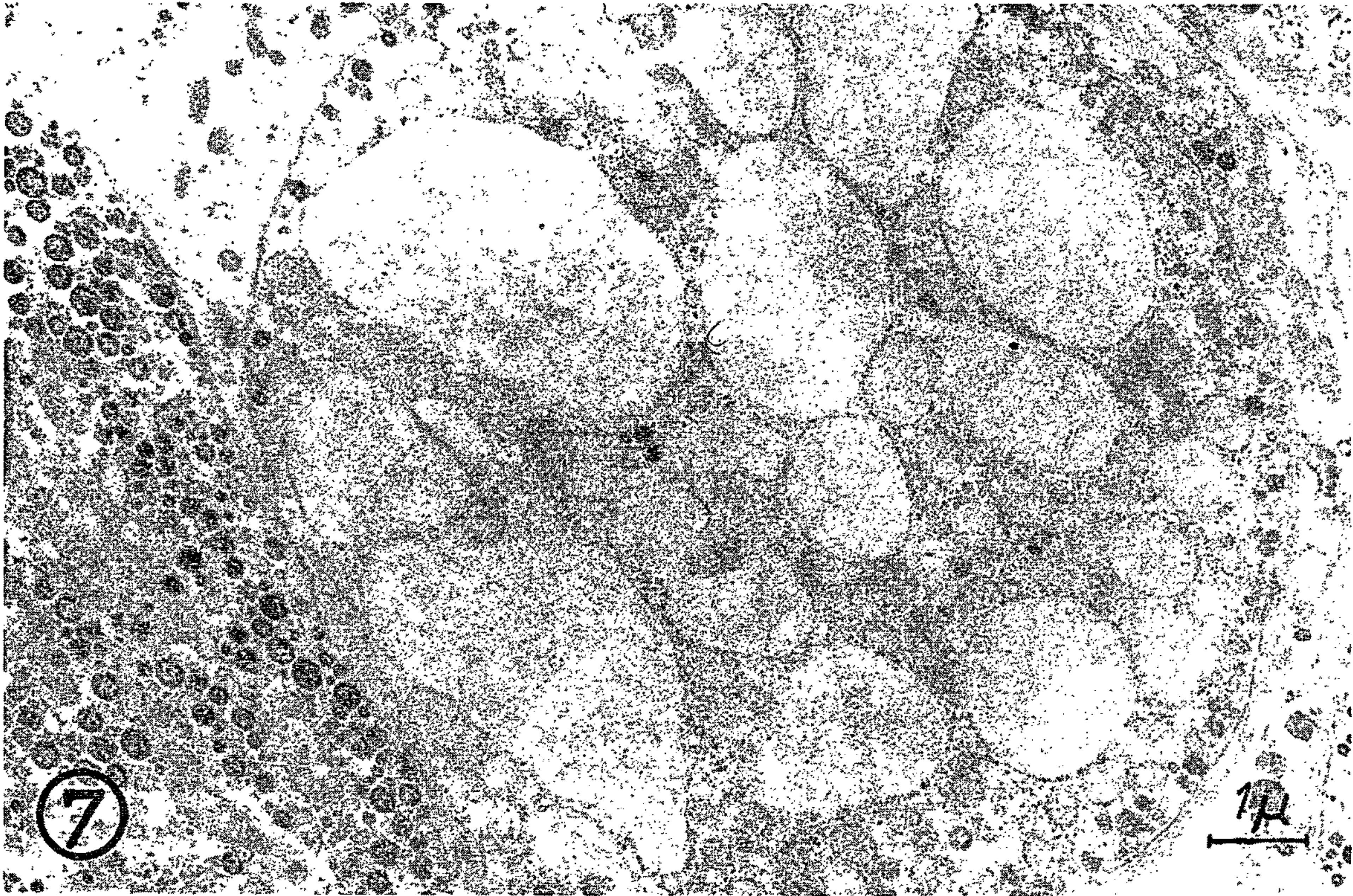

1
1μ
2
1μ
3
1μ

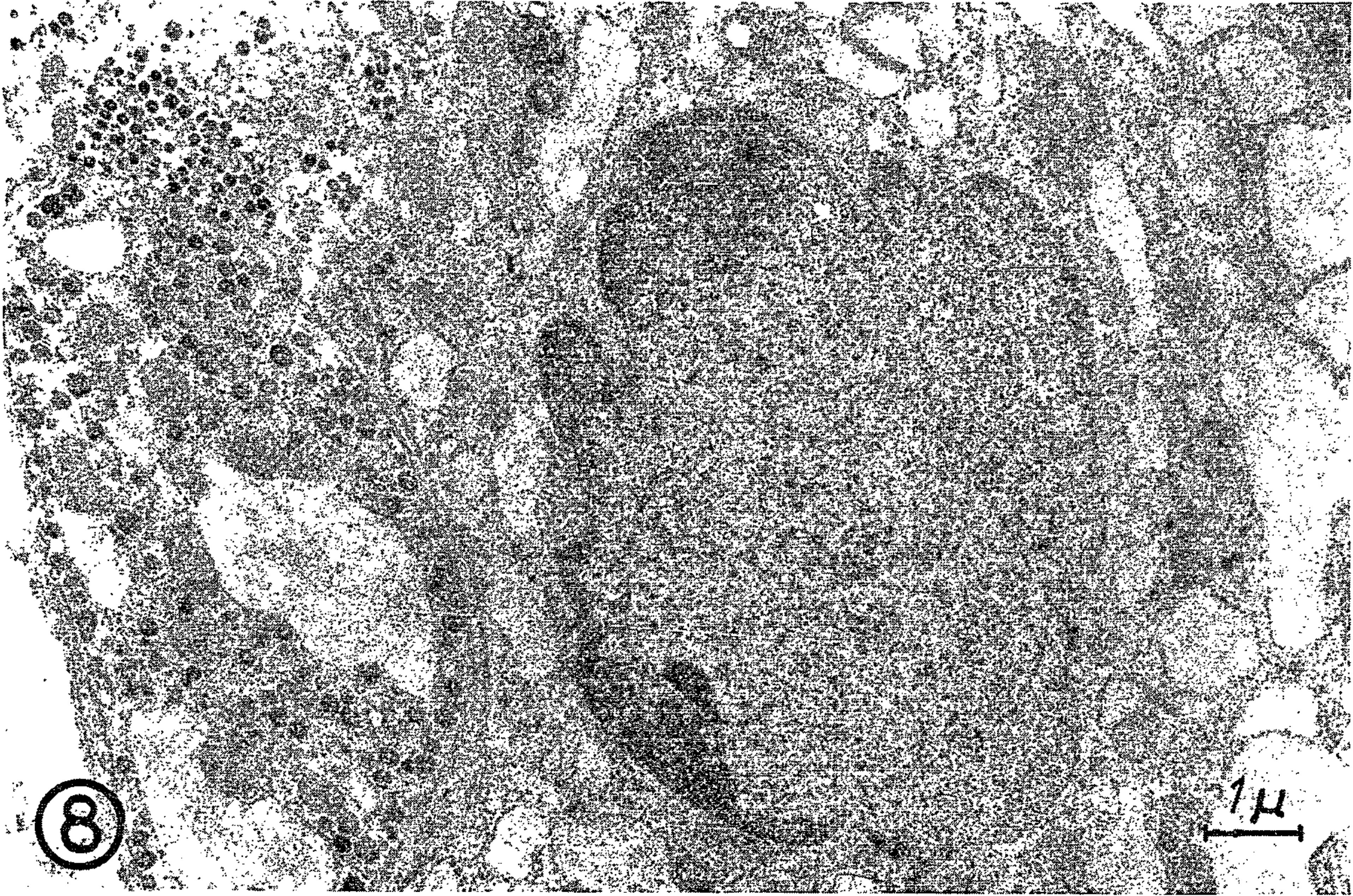
PLANCHE II.








7
1μ


8
1μ

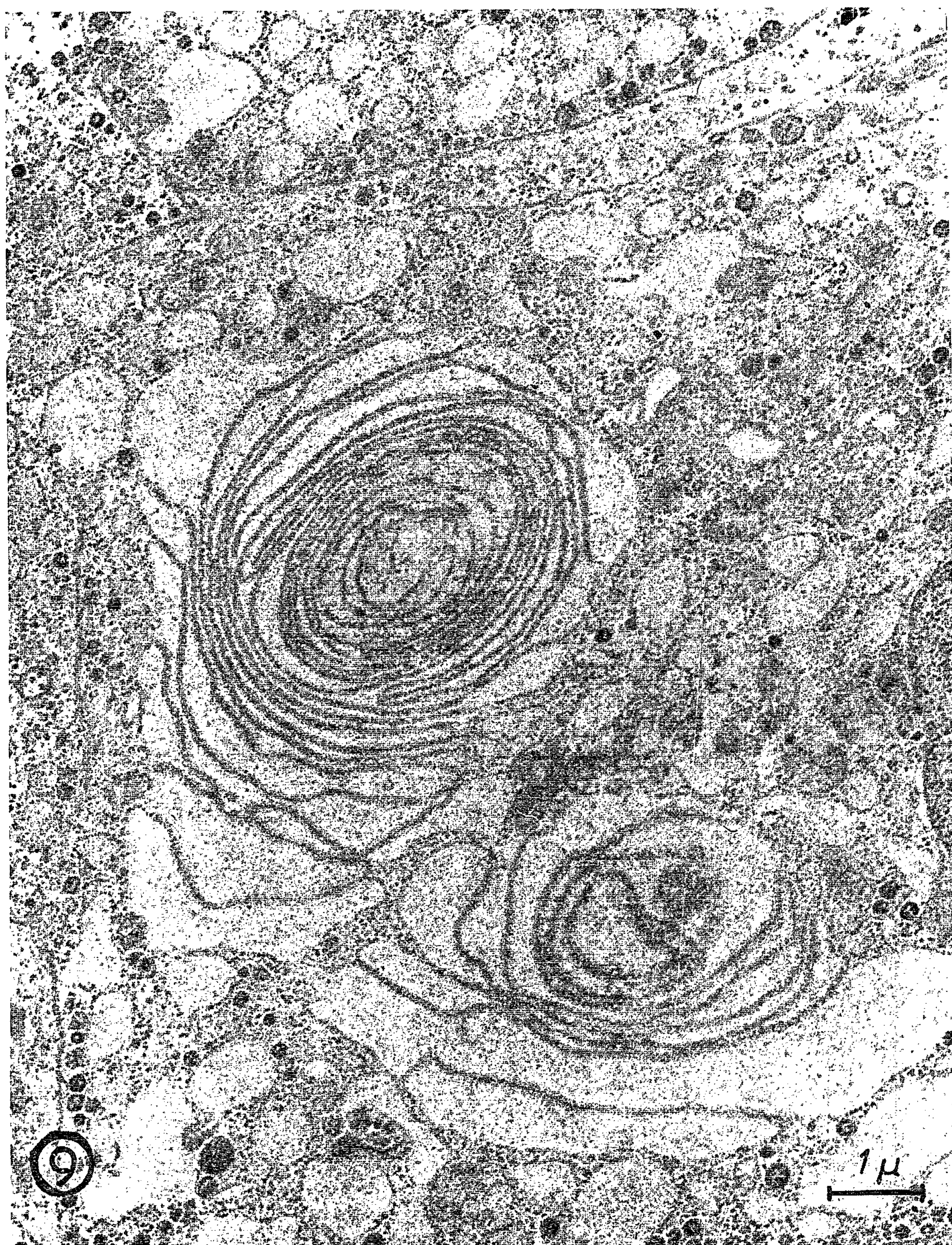

9
1 μ

Planche III : Après castration.

Fig. 7. — Cellule gonadotrope FSH : remarquer la dilatation très importante du réticulum endoplasmique; il reste quelques petites granulations peu denses aux électrons groupées à la périphérie de la cellule. *A gauche*, fragment de cellule somatotrope. (« Coloration » par l'acétate d'uranyle; G × 11200.)

Fig. 8. — *A gauche*, fragment de cellule gonadotrope LH : remarquer la dilatation du réticulum endoplasmique; les granulations sont encore assez nombreuses et denses. *Au centre*, fragment de cellule gonadotrope FSH à réticulum très dilaté. *En haut et à gauche*, fragment de cellule corticotrope à très fines granulations. (« Coloration » par l'acétate d'uranyle; G × 11200.)

Planche IV : Après castration.

Fig. 9. — Images de « Nebenkern » dans une cellule gonadotrope LH. (« Coloration » par l'acétate d'uranyle; G × 15 700.)

MATÉRIEL ET MÉTHODES D'ÉTUDE. — Les prélèvements de la *pars distalis* de l'hypophyse ont été effectués sur des mâles et des femelles normales, sur des femelles sacrifiées pendant la gestation ou la lactation, sur des mâles castrés depuis cinq mois. Les fragments ont été fixés à l'acide osmique à 1 % tamponné selon Millonig ([9]), inclus à l'araldite, coupés à l'ultramicrotome Porter-Blum à couteaux de verre; les coupes ont été « colorées », soit à l'acide phosphotungstique, soit à l'acétate d'uranyle, soit à l'acétate de plomb. L'examen des préparations et les photographies ont été effectuées sur un microscope JEM-T 6.

RÉSULTATS. — Les principales constatations peuvent se résumer de la façon suivante.

1. *Les cellules gonadotropes FSH.* — Elles se reconnaissent grâce à leurs granulations de taille variable (de 100 à 280 mμ) mais peu denses aux électrons; leurs mitochondries ont des dimensions réduites et un aspect dense; leur réticulum endoplasmique ([10]) est plus ou moins important; les ribosomes sont peu nombreux. Chez le Hamster doré castré, on observe (*fig.* 7 et 8) une dilatation extrêmement prononcée des éléments du réticulum; les granulations qui persistent sont refoulées en périphérie du cytoplasme. Sur des cellules β de fragments d'hypophyse de femelles en gestation, nous avons observé des images d' « éclatement » des granulations : la membrane granulaire n'est plus visible, le contenu de la granulation s'étale dans le cytoplasme entre les mitochondries.

2. *Les cellules gonadotropes LH.* — Leurs granulations ont des dimensions plus variables, mais elles sont dans l'ensemble plus petites (de 100 à 200 mμ) que les granulations des cellules gonadotropes FSH; elles sont également plus denses aux électrons; toutefois, dans la même cellule, la densité de granulations voisines est différente. Les mitochondries ont des formes et des tailles variables et elles sont moins denses que les mitochondries des cellules gonadotropes FSH. Le réticulum endoplasmique affecte un grand polymorphisme d'aspect : il s'agit dans certains cas d'éléments étroits, arrondis, de petites dimensions; dans d'autres cas, de formations plus dilatées, plus

allongées. L'ergastoplasme apparaît également sous diverses formes : saccules aplatis ou au contraire élargis. Ces cellules sont très nombreuses pendant la gestation; elles régressent au cours de la lactation (diminution de nombre, de taille et réduction de la charge granulaire). Chez l'animal castré, la vacuolisation du cytoplasme se produit comme dans les cellules gonadotropes FSH, quoique de façon moins prononcée; nous avons rencontré des images de larges dilatations avec « enroulement », réalisant l'aspect de « Nebenkern » (*fig.* 9); après castration, la charge granulaire des cellules gonadotropes LH reste cependant notable.

3. *Les cellules à prolactine.* — Ce sont les cellules gonadotropes dont les granulations ont les plus grandes dimensions (de 300 à 600 mμ); la forme de ces granulations est variable : nous avons observé des cellules à prolactine contenant des granulations ovalaires ou même des granulations allongées (atteignant parfois 400 sur 900 mμ). Les mitochondries ont un aspect assez clair dû à l'espacement des crêtes. L'ergastoplasme des cellules à prolactine ayant une charge granulaire importante est très caractéristique : les sacs ergastoplasmiques sont disposés parallèlement; ils sont aplatis, parfois fragmentés en vésicules à leurs extrémités (*fig.* 4, 5 et 6); au cours de la phase d'élaboration, ces cellules présentent un ergastoplasme d'allure tourbillonnaire (*fig.* 1); les granulations sont alors rares. Des images d'expulsion granulaire sont fréquemment observées (*fig.* 4).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) L'essentiel de la bibliographie se trouve dans le rapport de M. Herlant au Colloque international du C. N. R. S. : M. Herlant, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, Éd. par J. Benoit et C. Da Lage, Paris, Éd. du C. N. R. S., 1963, p. 73-90.

(2) J. L. Pasteels, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, Éd. par J. Benoit et C. Da Lage, Paris, Éd. du C. N. R. S., 1963, p. 137-148.

(3) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439-553.

(4) B. G. Barnes, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, Éd. par J. Benoit et C. Da Lage, Paris, Éd. du C. N. R. S., 1963, p. 91-110.

(5) M. Herlant et J. Klastersky, *C. R. Ass. Anat.*, n° 112, 1962, p. 382-391.

(6) M. Herlant et J. Klastersky, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2415.

(7) G. Azzali, *Biochim. Biol. sper.*, 1, 1961, p. 67-91.

(8) C. Girod, M. Curé et P. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6244.

(9) G. Millonig, *J. Appl. Physics*, 32, 1961, p. 1637-1640.

(10) Nous désignons sous le terme de « réticulum endoplasmique » les formations cytoplasmiques vacuolaires à paroi lisse et sous le nom d' « ergastoplasme » les systèmes de membranes porteurs de ribosomes (grains de Palade).

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Lyon, 8e*).

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Analyse expérimentale des praxies du langage oral et mise en évidence de données simplificatrices.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Le langage oral résulte de la superposition de deux activités indépendantes : *a.* une activité quasi continue des cordes vocales; *b.* une activité praxique discontinue des effecteurs pharyngo-buccaux réalisant des stéréotypes fonctionnels consonantiques selon un rythme très fluctuant. Entre deux consonnes, le fonctionnement laryngé cesse d'être masqué et peut apparaître sous la forme d'une voyelle parlée.

1. En vue d'étudier les mécanismes praxiques présumés complexes du langage oral, un certain nombre d'expériences variées ont été réalisées au Laboratoire de Psychophysiologie de la Sorbonne.

Certaines de ces expériences ont consisté essentiellement à enregistrer, sur un oscillographe cathodique, une série de phrases-types choisies de façon à contenir la plus grande variété possible de voyelles et de consonnes, diversement combinées. Une grande vitesse de balayage permet de séparer convenablement tous les phonèmes émis (voyelles, consonnes, groupes consonantiques) et de mesurer avec précision le temps exigé pour l'émission de chaque phonème.

Les phrases choisies ont été prononcées : *a.* d'abord à une vitesse d'élocution dite « normale », mal définie, mais mesurée; *b.* puis à des vitesses d'élocution de plus en plus grandes; *c.* enfin à des vitesses d'élocution de plus en plus faibles. On a ensuite examiné, phonème par phonème, comment se réalisait la contraction et la dilatation de la durée pour chaque phrase.

2. Les faits qui suivent ont été constatés :

1° Lorsque l'élocution est de plus en plus rapide, la contraction de la durée de la phrase porte quasi-exclusivement sur la durée des *voyelles*. Chaque consonne isolée garde une durée à peu près invariable. Les groupes consonantiques (comme sp, st, cht, ft, ks, lm, etc.) se compriment parfois un peu, mais fort peu. La vitesse maximale d'élocution d'une phrase est atteinte lorsque les durées vocaliques, entre les diverses consonnes, sont réduites pratiquement à zéro.

2° Lorsque l'élocution devient de plus en plus lente, la dilatation de la durée de la phrase porte surtout sur la durée des *voyelles*. Chaque consonne isolée garde une durée à peu près invariable. Les consonnes associées finissent par se scinder en deux ou plusieurs éléments consonantiques constituants séparés par l'apparition de *vocalismes intercalaires* (exemples : é-ke-lat de la gue-ran-deur, se-te-ress en-do-que-ri-nien, etc.) en devenant ainsi de nouvelles syllabes. L'allongement de la durée se réalise donc par un allongement de chaque voyelle ou par création de nouvelles voyelles. La vitesse maximale d'élocution d'une phrase est en

principe illimitée, mais, lorsque la tenue de chaque voyelle devient trop longue, elle finit par exiger un effort volitif adapté, et la phrase cesse d'être une phrase *parlée* pour devenir une phrase *chantée.*

3. Ces faits dûment constatés, il convient de rappeler que les effecteurs mis en œuvre pour la réalisation des séquences du langage oral forment *deux systèmes neurologiques* (N. I. Jinkine, 1958) [1] distincts :

1° Le premier système est constitué en propre par l'effecteur laryngien, qui dépend du vague, et dont le fonctionnement a fait l'objet d'importantes recherches au cours des treize dernières années, notamment à la Faculté des Sciences de Paris et à l'Institut d'Anatomie de Zagreb [2].

2° Le second système est formé des effecteurs pharyngo-buccaux de l'articulation. Son fonctionnement consiste en la mise en jeu successive de *stéréotypes fonctionnels* [3] très automatisés, réalisant chacun une consonne donnée.

3° Le fonctionnement du second système (fabrication des consonnes) est entièrement indépendant du fonctionnement du premier (mouvements phonatoires des cordes vocales, improprement appelés « vibrations ») puisqu'ils sont neurologiquement et anatomiquement différents. Le fonctionnement laryngé ne paraît provisoirement suspendu que durant la fabrication des consonnes dites « sourdes ». Mais les brillantes recherches expérimentales de F. Gremy et de son équipe de la Salpêtrière, basée sur l'utilisation systématique de la glottographie électrique de Ph. Fabre (1957) [4], ont mis en évidence depuis 1958 que, dans des cas nombreux et très variés, le fonctionnement laryngien pouvait subsister même durant la formation des éléments consonantiques dits « sourds » [5], ce qui confirme leur indépendance jusqu'à l'évidence.

4. En fonction des faits constatés et rappelés ci-dessus, le langage oral se réalise en gros comme suit :

a. Sur la mise en action du premier système, qui assure le comportement phonatoire *quasi continu* des cordes vocales durant la durée d'une expiration, vient se superposer le fonctionnement *discontinu* du second système, qui fabrique isolément chaque consonne dans l'ordre voulu par le discours.

b. Chaque stéréotype fonctionnel consonantique a une durée propre quasi invariable, mais le *rythme de leurs réalisations successives est éminemment variable.* Ce rythme constitue ce qu'on appelle le « rythme du langage », indépendant de l'activité vocalique quasi continue laryngée.

c. Entre deux réalisations consonantiques bucco-pharyngées successives se loge une durée au cours de laquelle le fonctionnement laryngé *cesse d'être masqué et subsiste seul,* et ainsi peut alors apparaître une voyelle (ou bien une pause entre deux mots).

d. En conséquence, on peut dire que *l'activité laryngée forme un ruban quasi continu que vient découper l'activité intermittente des effecteurs pharyngo-*

buccaux. Chaque consonne recouvre un morceau du ruban, et les parties qui restent découvertes donnent les voyelles parlées.

5. Dans un tel fonctionnement de type dualistique, il est visible que la nécessité d'une régulation chronologique au 1/100 de seconde, souvent invoquée *a priori* (Stetson, 1928) (6), a disparu.

Le langage oral reste fluctuant dans son décours, mais sa fluctuation dans le temps ne porte que sur la durée des *temps interconsonantiques*, c'est-à-dire sur le rythme des déclenchements successifs des stéréotypes consonantiques.

Par contre, la durée de chaque consonne fluctue fort peu en raison de ce que : *a.* elles mettent en jeu des stéréotypes fonctionnels automatisés depuis l'enfance; *b.* ceux-ci sont stabilisés par la formation de *schémas corporels articulatoires* appuyés sur des sensibilités kinesthésiques bien perçues (Soulairac, 1955; Cauhepe, 1962) (7), (8); *c.* enfin la durée de l'articulation d'une consonne est de 10 à 30 ms, ce qui est de l'ordre de grandeur des franchissements synaptiques exigés, et ne permet ainsi que de faibles ajustements temporels.

Ainsi donc, les réalisations motrices du langage oral présentent une structure neurologique telle que la précision nécessaire se trouve conférée *ipso facto* à certains mécanismes praxiques, tandis que d'autres possèdent toute la labilité exigée par l'infinie variété des conduites de langage. L'indépendance des deux systèmes qui interviennent dans les mécanismes du langage oral fait apparaître ceux-ci sous le jour d'une intéressante simplification.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) N. I. Jinkine, *Les mécanismes de la Parole*, Moscou, édit. de l'Académie des Sciences pédagogiques, 1958, 370 pages et 1200 cinéradiographies (en langue russe).

(2) Historique dans R. Husson, *Physiologie de la Phonation*, p. 79 à 112 (Masson, Paris, 1962, 590 pages et 219 figures).

(3) Au sens de Pavlov.

(4) R. Husson, *Physiologie de la Phonation*, p. 32 à 40 (Masson, Paris, 1962, 590 pages et 219 figures).

(5) Historique dans R. Husson, *Physiologie de la Phonation*, p. 112 à 120 (Masson, Paris, 1962, 590 pages et 219 figures). *Voir aussi* : L. Striglioni, *Contribution à l'étude de la Physiologie laryngée en voix parlée* (*Thèse de Médecine*, Marseille, 1962, 115 pages, 27 figures et 22 tableaux).

(6) R. H. Stetson, *Motor Phonetics* (*Arch. Néerl. Phon. Exper.*, 3, 1928, La Haye (en langue anglaise).

(7) A. Soulairac, *Rev. Laryngol.*, Bordeaux, suppl. de novembre 1955, p. 666-674.

(8) J. Cauhepe, *Rev. Stomato-Odontologique du Nord de la France*, Lille, n° 67, 1962, p. 165 à 174.

(10, *rue Pierre-Picard, Paris*, 18e).

LIPOPHYSIOLOGIE. — *Conditions permettant la rétention préférentielle d'acide linoléique dans le tissu adipeux de Rat incubé* in vitro *en présence d'épinéphrine.* Note (*) de Mmes **Jeanine Raulin** et **Micheline Launay**, présentée par M. R. Courrier.

Pendant l'incubation *in vitro* en présence d'épinéphrine, le tissu adipeux periépididymaire de Rat retient préférentiellement un acide gras. Il s'agit de l'acide gras désaturé à 18 atomes de carbone le plus abondant des triglycérides de réserve. Le fait est particulièrement net pour l'acide linoléique.

Meinertz [1] vient récemment de signaler que la vitesse de libération n'est pas la même pour tous les acides gras du tissu adipeux de Rat incubé *in vitro* en présence d'épinéphrine. D'après cet auteur, le mélange d'acides gras obtenu par lipolyse est moins riche en acide oléique que les triglycérides d'où ils proviennent. Il s'agirait en quelque sorte d'une spécificité d'action de la lipase stimulée par l'épinéphrine qui agirait moins activement sur les liaisons esters formées avec l'acide oléique que sur les liaisons formées avec les autres acides gras.

Le point de départ de nos recherches actuelles est une observation de R. Jacquot et coll. [2] selon laquelle les animaux nourris pendant une longue période avec un régime à base d'huile de tournesol maigrissent moins rapidement pendant le jeûne que ceux auxquels on avait administré du saindoux. Les acides gras polyinsaturés mis en réserve dans l'organisme du rat semblent donc moins facilement mobilisables pour des fins énergétiques que les acides plus saturés. C'est ce que nous avons voulu vérifier en analysant les acides gras libérés *in vitro* sous l'action de la lipase du tissu périépididymaire stimulée par l'épinéphrine.

On administre pendant six mois à trois lots de rats mâles Wistar Wag en croissance un régime synthétique supplémenté en matières grasses selon les indications suivantes :

Lot LP : régime de base (lipidoprive) + 0,4 % d'acide linoléique pour couvrir les besoins en acides gras indispensables;

Lot S : régime de base + 20 % de saindoux;

Lot T : régime de base + 20 % d'huile de tournesol.

Après anesthésie des animaux à l'éther, on prélève 1 g de padicule adipeux périépididymaire que l'on place immédiatement dans 5 ml de solution de Krebs-Ringer bicarbonatée de pH 7,4 renfermant 5 % d'albumine plasmatique de bœuf et 15 μg/ml de chlorhydrate d'adrénaline. Cette solution est préalablement portée à 37°C, en atmosphère de CO_2/O_2 (5/95). On fait incuber le fragment de tissu pendant 2 h à 37°C avec agitation magnétique continue. On extrait ensuite les lipides du tissu adipeux incubé et ceux du milieu d'incubation selon la méthode de Dole [3] et l'on en sépare les acides gras libres par la potasse alcoo-

lique 0, 1 N. Par ailleurs, on isole sur colonne de florisil les triglycérides du substrat non incubé. On analyse ensuite en chromatographie gaz-liquide la composition en acides gras des triglycérides ainsi obtenus et celle des acides gras libérés pendant l'incubation.

Le tableau suivant consigne les résultats de ces déterminations.

Composition en acides gras (pourcentages molaires) des triglycérides périépididymaires et des acides gras libérés in vitro *sous l'action de la lipase stimulée par l'épinéphrine.*

Régime expérimental.	Nombre d'échantillons.	Acides gras.					
		C14	C16	C16 : 1	C18	C18 : 1	C18 : 2
		Triglycérides du substrat.					
LP : Régime de base + dose limite d'acide linoléique...	3	2	27	10	3	47	12
S : Régime de base + saindoux (20 %).................	4	1	26	4	6	58	5
T : Régime de base + tournesol (20 %)...........	4	1	12	1	3	23	60
		Acides gras libérés.					
LP : Régime de base + dose limite d'acide linoléique...	3	4	30	12	6	40	8
S : Régime de base + saindoux (20 %).................	4	3	29	5	10	46	6
T : Régime de base + tournesol (20 %)...........	4	4	19	4	8	28	36

Dans les trois séries expérimentales, les acides gras libérés pendant l'incubation en présence d'épinéphrine sont plus riches en acides myristique, palmitique, palmitoléique et stéarique que ceux des triglycérides du substrat avant incubation. On peut, par ailleurs, relever les différences suivantes :

— dans la série T, l'acide oléique est relativement plus abondant dans les acides gras libres que dans les triglycérides alors que c'est l'inverse pour l'acide linoléique;

— dans la série LP, les acides oléique et linoléique sont tous deux à un niveau plus bas dans le mélange d'acides gras libres que dans les triglycérides.

On peut donc parler de « rétention préférentielle » des acides gras dans le tissu adipeux périépididymaire du Rat sous l'effet d'une lipolyse stimulée par l'épinéphrine. Elle est sous la dépendance absolue de la composition lipidique du substrat. Elle s'exerce toujours en faveur de l'acide gras en C18 désaturé le plus abondant. Cependant, il semble bien y avoir rétention préférentielle réelle de l'acide linoléique dans le tissu adipeux périépididymaire des animaux auxquels on a administré de l'huile de tournesol. En effet, les triglycérides du substrat renferment dans la série S (saindoux) approximativement autant d'acide oléique

que ceux de la série T (tournesol) renferment d'acide linoléique. Dans le premier cas la rétention d'acide oléique est de l'ordre de 20 %, celle de l'acide linoléique atteint 40 % dans la série T. Le fait pourrait être dû au mode d'estérification préférentiel bien connu de l'acide linoléique en position β des triglycérides de réserve du Rat alors que l'oléique est réparti de façon plus homogène sur les trois positions.

Si ces recherches viennent confirmer l'observation antérieure mettant l'accent sur la difficulté de mobilisation de l'acide linoléique lorsque les dépôts lipidiques du Rat en sont riches, elles demandent évidemment à être vérifiées par l'expérimentation *in vivo*.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) H. MEINERTZ, *Sixth International Congress of Biochemistry*, New York, 1964, Abstracts VII, 102.

(2) R. JACQUOT, J. ABRAHAM, R. RAVEUX, M. BRUNAUD et J. TREMOLIÈRES, *Nutritio et Dieta*, 1, 1959, p. 221.

(3) V. P. DOLE, *J. biol. Chem.*, 236, 1961, p. 3121.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Sur différents aspects du développement de l'ovaire chez les Isopodes* Cymothoïdæ *et l'existence d'une vitellogenèse aberrante dans les ovocytes de certains de ces parasites.* Note (*) de M. **Jean-Paul Trilles**, transmise par M. Louis Fage.

Il a été démontré [(1), (2), (3)] que chez les *Cymothoïdæ*, qui présentent un hermaphrodisme protandre, l'inversion du sexe est due à la dégénérescence, plus ou moins rapide suivant les espèces, des glandes androgènes mais non à leur disparition totale (4). Cette involution doit aller de pair avec l'arrêt plus ou moins rapide de la sécrétion de l'hormone androgène, car elle est accompagnée d'une dégénérescence des caractères sexuels mâles et en particulier de l'appendix masculina (5).

Ceci nous a conduit à étudier également le développement de l'ovaire durant les trois phases, mâle, intermédiaire, femelle chez ces Isopodes. Nous publions dans cette Note préliminaire quelques-uns des résultats obtenus.

Nous rappelons que chez tous les *Cymothoïdæ*, les pulli 2, à leur sortie du marsupium maternel, possèdent des gonades bien différenciées et dans chacune d'elles on peut déjà reconnaître trois utricules testiculaires et une première ébauche de l'ovaire (6). La glande androgène est toujours présente et reconnaissable dès ce stade, mais sa sécrétion doit encore être insuffisante pour inhiber le développement de l'ébauche ovarienne. En effet, le développement des deux parties mâle et femelle de la gonade est synchrone jusqu'à la prépuberté mâle. A partir de ce stade la spermatogenèse s'installe dans la partie testiculaire de la gonade et la glande androgène est bien développée.

Développement ovarien chez Nerocila orbignyi (*Schioedte et Meinert*). — Au stade de prépuberté mâle l'ovogenèse est faible, la vitellogenèse inexistante; l'ovaire est réduit et les ovocytes sont peu nombreux. Durant les deux stades suivants, puberté mâle et phase de transition, la partie ovarienne de la gonade reste pratiquement inchangée, l'ovogenèse et la vitellogenèse ne prendront une grande intensité qu'au début du stade de puberté femelle.

Nous rappelons que chez cette espèce, l'appendix masculina persiste durant toute la vie de l'animal; la glande androgène ne dégénère d'une manière significative que très tardivement durant le stade femelle.

Développement ovarien chez Mothocya epimerica *Costa et* Anilocra physodes (L). — Chez ces deux espèces, l'ovogenèse est faible durant les stades de prépuberté et puberté mâle. Au contraire la vitellogenèse débute faiblement durant le stade de puberté mâle et toujours dans les plus gros ovocytes, localisés du côté interne de l'ovaire. Dans les deux cas, l'ovogenèse et la vitellogenèse s'intensifient au stade intermédiaire (stade de grande vitellogenèse).

On sait que chez ces animaux l'appendix masculina persiste un certain temps durant le stade femelle; sa disparition, plus ou moins rapide suivant les individus est cependant totale. La glande androgène qui peut persister pratiquement intacte pendant un temps assez court chez les femelles dégénère nettement par la suite.

Développement ovarien dans les genres Emetha *Schioedte et Meinert et* Meinertia *Stebbing*. — Dans les ovaires de ces animaux au stade mâle nous avons remarqué, dans la plupart des cas, l'existence de deux sortes d'ovocytes, subissant des évolutions différentes.

Certains que nous pouvons qualifier de « normaux » (leur évolution aboutissant à la première ponte de l'animal), subissent un développement pratiquement semblable à celui que nous avons observé dans les genres *Mothocya* Costa et *Anilocra* Leach. La vitellogenèse inexistante durant le stade de prépuberté mâle (Ph. 1) débute faiblement durant le stade de puberté mâle (Ph. 2 et 3), et devient très active au stade intermédiaire (grande vitellogenèse).

D'autres ovocytes « anormaux » subissent au contraire un développement aberrant. En effet, durant le stade de puberté mâle, nous avons fréquemment observé, dans les ovocytes les plus internes, l'existence d'un stade de vitellogenèse très avancé (Ph. 4). Ils peuvent dans certains cas [en particulier chez *Meinertia parallela* (Otto)] être en assez grand nombre de (13 à 15 par coupes), ce phénomène étant alors associé à un phénomène également aberrant d'ovogenèse précoce. Mais la taille de ces ovocytes, généralement beaucoup plus petits que les ovocytes normaux en début de vitellogenèse, et l'impossibilité où nous nous sommes trouvée d'en observer les noyaux, nous amènent à considérer ce phénomène comme abortif. Ils paraissent bloqués à ce stade sans pouvoir évoluer au-delà. Chez certains animaux nous avons pu d'ailleurs observer une sorte de fonte de ces ovocytes en une masse unique par disparition des limites ovocytaires. Rappelons que chez ces animaux, l'appendix masculina (qui peut manquer chez certaines espèces) régresse dès la fin du stade mâle et disparaît au stade intermédiaire. La glande androgène dégénère dès la fin du stade de transition ou dès le début du stade femelle.

En conclusion, nous pouvons donc affirmer qu'il existe, chez les Isopodes *Cymothoïdæ*, une nette relation d'une part entre la régression de la glande androgène et celles des caractères sexuels secondaires mâles et d'autre part le développement de l'ovaire.

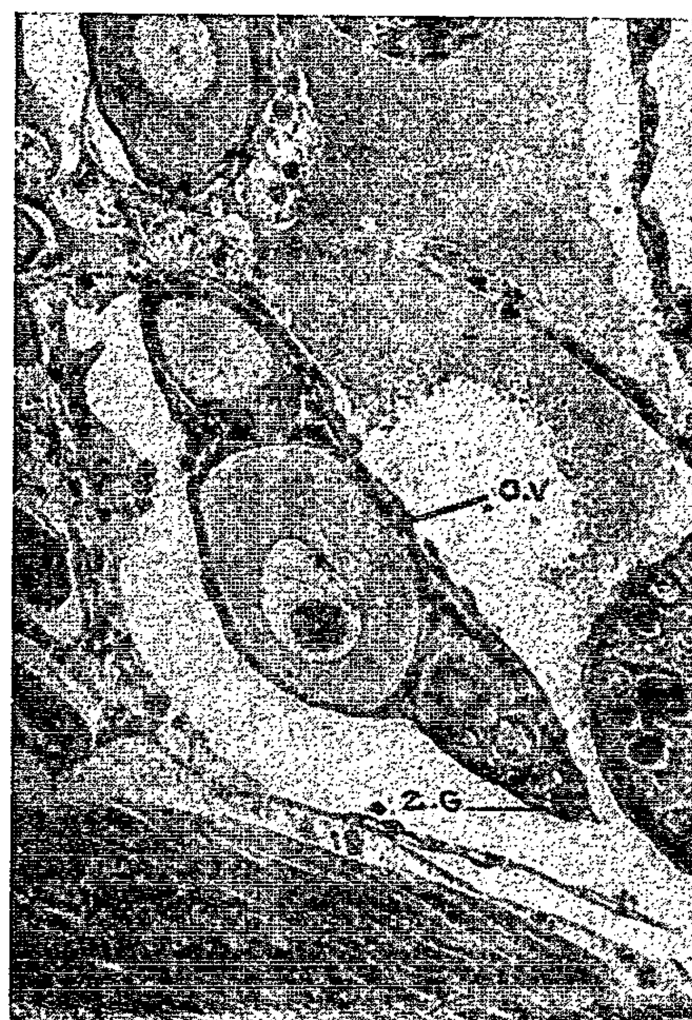
Chez *Nerocila orbignyi* (Schioedte et Meinert) la glande androgène involue tardivement durant le stade femelle, l'appendix masculina dégénère mais persiste pendant toute la vie de l'animal et l'ovaire ne se développe activement qu'à partir du stade de puberté femelle.

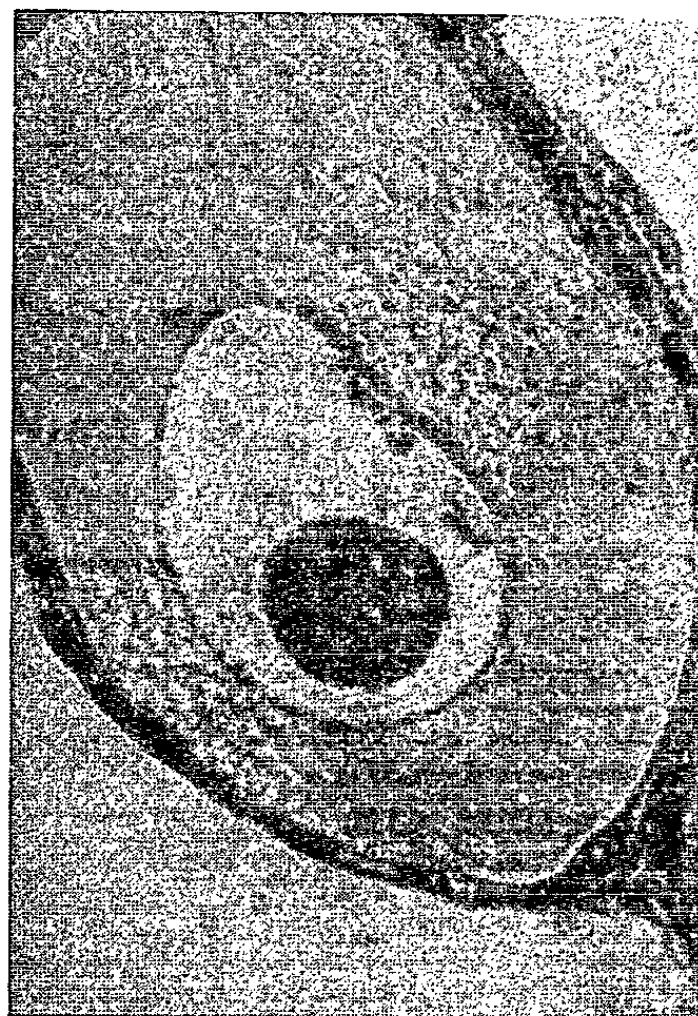
Chez les espèces appartenant aux deux genres *Mothocya* Costa et *Anilocra* Leach, la glande androgène dégénère peu après le début du stade femelle.

1



2





3



4

Meinertia parallela (Otto). — Photo 1 : Ovaire d'un individu au stade de prépuberté mâle (sans vitellogenèse). Photo 2 : Ovaire d'un individu au stade de puberté mâle (début de vitellogenèse). Photo 3 : Détail d'un ovocyte en début de vitellogenèse. Photo 4 : Ovogenèse et vitellogenèse aberrantes dans l'ovaire d'un individu au stade de puberté mâle. (O, ovocyte sans vitellogenèse; C. F., cellules folliculeuses; Z. G., zone germinative femelle; T, testicule; O. V., ovocyte en début de vitellogenèse; Z. V., zone à ovogenèse et vitellogenèse aberrantes; Z. N., zones à ovocytes normaux.

Corrélativement l'appendix masculina persiste pendant un certain temps chez ces animaux et disparaît ensuite; l'ovogenèse et la vitellogenèse deviennent actives au stade intermédiaire.

Chez les espèces appartenant aux genres *Emetha* Schioedte et Meinert et *Meinertia* Stebbing, la glande androgène dégénère plus précocement encore. L'appendix masculina peut manquer chez certaines espèces et lorsqu'il est présent, il disparaît dès le stade intermédiaire. Dans ce cas, nous avons fréquemment observé, dans les ovaires de ces animaux au stade mâle, l'existence de stades précoces et aberrants d'ovogenèse et surtout de vitellogenèse. Ces observations nous amènent à penser que dans ce dernier cas, associé au phénomène d'involution rapide des glandes androgènes, la sécrétion d'hormone durant le stade mâle doit également être plus faible que dans les autres genres. Nous avons pu d'ailleurs vérifier cette hypothèse par la méthode des greffes. Chez les espèces appartenant à ces deux genres l'implantation de glandes androgènes prélevées chez des mâles et implantées chez des femelles a toujours produit une masculinisation faible des gonades des individus opérés.

Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Balesdent et Veillet chez L'Amphipode *Orchestia cavimana* Heller [7].

(*) Séance du 17 février 1964.

[1] J. Bonnenfant, *Bull. Soc. Zool.*, 86, 1961, p. 292.
[2] C. Rémy et A. Veillet, *Bull. Soc. Lorraine des Sciences*, 1961, p. 53.
[3] J.-P. Trilles, *Bull. Soc. Zool.* (sous presse).
[4] J.-P. Trilles, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5989.
[5] J.-P. Trilles, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5739.
[6] J.-P. Trilles, *Bull. Inst. Oceanog. Monaco* (sous presse).
[7] M.-L. Balesdent et A. Veillet, *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 1958, p. 28.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Montpellier et Station biologique de Sète.*)

BIOLOGIE. — *Sur la pigmentation verte de* Mantis religiosa (*L.*). Note (*) de Mme **Monique Passama-Vuillaume**, présentée par M. Jean Roche.

La coloration verte de *Mantis religiosa* est due à un seul pigment hydrosoluble vert qui est la biliverdine. Un second pigment hydrosoluble et jaune provenant de l'oxydation de la biliverdine sous l'influence des radiations solaires est isolé chez les mantes de différentes couleurs.

Alors que des travaux anciens tendent à rapprocher la pigmentation verte du tégument des insectes, de la chlorophylle [Podiapolsky (1) et Chauvin (2)], Toumanoff (3), Giersberg (4) et Faure (5) sont les premiers à penser que sa production est indépendante de la quantité de chlorophylle apportée par la nourriture. Przibram et Lederer (6) séparent le pigment vert de l'hémolymphe de *Dixippus morosus* en deux composants : un bleu et un jaune. Junge (7) et Okay (8) reprennent ces expériences et montrent qu'il en est ainsi chez un grand nombre d'espèces : le pigment bleu serait un pigment biliaire (réaction de Gmelin positive) lié à une protéine; le pigment jaune serait une carotinalbumine pour Junge (7); pour Okay (8) il ne serait ni une carotinalbumine, ni un chromoprotéide. Plus tard, Goodwin et Srishuk (9) poussent plus loin la description de l'« insectoverdine » et décrivent le composant jaune comme un mélange d'astaxanthine et de β-carotène attachés à une même protéine.

J'ai repris l'étude des pigments des téguments verts sur *Mantis religiosa.*

Étude du pigment vert. — *Technique.* — On extrait le pigment vert de 200 mantes vertes adultes par broyage *in toto* dans l'eau distillée. Après filtration on recueille un liquide verdâtre. On précipite une phase verte par addition de sulfate d'ammonium à saturation. Il reste un filtrat jaune (*a*). Le précipité est repris par 25 ml d'eau distillée. La solution obtenue est d'un vert très brillant. Si l'on agite avec 10 ml d'acétate d'éthyle après avoir ajouté quelques gouttes d'acide acétique [Goodwin (9)], ou du méthanol chlorhydrique [Okay (8)], on constate une destruction de la majorité du pigment vert. Une simple addition goutte à goutte de méthanol permet le passage intégral du pigment dans le solvant avec un rendement plus appréciable. Il reste un pigment jaune (*b*) dans la phase aqueuse.

Le pigment vert est détruit par les acides, les alcools, la chaleur et la lumière. Une réaction de Gmelin positive indique que c'est un pigment biliaire. Sa fragilité et la difficulté de le conserver plus de quelques heures, que ce soit dans l'acétate d'éthyle, ou dans l'eau, m'ont amenée à essayer d'obtenir son ester méthylique. La technique utilisée est celle décrite par Tixier (10). Si l'on compare cet ester méthylique purifié par chromatographie sur colonne d'alumine avec l'ester méthylique de la biliverdine authentique, on s'aperçoit qu'ils ont même point de fusion (216°) et même

spectre d'absorption, dont les maximums sont les suivants dans le chloroforme : 280, 316, 384 et 650 mμ.

Les R_f de l'ester méthylique du pigment vert des mantes vertes et de l'ester méthylique de la biliverdine authentique sont identiques et en accord avec ceux d'une biliverdine de synthèse décrits par Nomura [11] (systèmes : chloroforme, alcool méthylique chlorhydrique à 1 %, alcool méthylique chlorhydrique à 5 % — eau (3 : 2). On peut conclure que le pigment vert de *Mantis religiosa* n'est autre que la biliverdine.

Étude du pigment jaune hydrosoluble (*a et b*). — Comme l'a montré Okay [8], il ne peut être un chromoprotéide, puisqu'il n'est pas précipité par le sulfate d'ammonium à saturation totale. Il n'est pas détruit par les acides, les alcools, la chaleur ou la lumière. Il présente une réaction de Gmelin négative. Il ne devient éthérosoluble ni après acidification, ni après reprise sous forme d'extrait sec par le méthanol. Après saponification (huit jours à température ordinaire avec de la potasse), ce pigment ne passe toujours pas dans les solvants organiques.

Tous ces caractères permettent de conclure que ce corps n'est pas un caroténoïde.

Technique. — Trois types de chromatographies ont été utilisés pour essayer de déterminer la nature de ce pigment : chromatographie sur papier Whatman n° 1 ascendante, descendante, et chromatoplaques avec l'acide silicique. On observe la présence de deux taches, l'une correspondant à un pigment jaune, l'autre à une fluorescence en ultraviolet. La meilleure séparation est obtenue en utilisant l'eau comme solvant de développement (R_f 0,84 et 0,69). Le spectre ultraviolet dans l'eau montre une forte absorption entre 180 et 220 mμ, un maximum à 280 mμ et un minimum à 255 mμ.

Relations entre biliverdine et pigment jaune. — En broyant dans de l'eau distillée des mantes dépourvues de pigment vert (c'est-à-dire des mantes brunes, ou décolorées), on recueille un filtrat jaune qui présente toutes les caractéristiques du pigment jaune des mantes vertes (*a* ou *b*). En outre, une solution aqueuse de biliverdine extraite des mantes vertes, laissée à température ordinaire et à la lumière du jour, ne demeure pas stable : la couleur verte devient de plus en plus jaunâtre. Au bout de 24 h la solution de départ est jaune très pâle.

Technique. — On compare les solutions suivantes :

1° Biliverdine provenant d'un broyat de 150 mantes vertes et extraite par de l'acétate d'éthyle. On l'évapore à sec et à froid, et on la reprend par 10 ml d'eau distillée et une goutte de méthanol, qui aide à la dissolution complète du résidu légèrement huileux.

2° Même processus avec un extrait de 100 mantes marocaines (*Sphodromantis viridis* F.).

3° 1 mg de biliverdine du commerce (N. B. C.) est dissout dans 10 ml d'eau distillée en présence d'un peu de carbonate.

Sous courant d'oxygène et au soleil, les trois extraits virent au jaune en une demi-heure. Leurs R_f, leurs spectres et leurs caractéristiques chimiques sont identiques à ceux du pigment jaune hydrosoluble contenu dans les téguments des mantes vertes, jaunes et brunes, et décrits ci-dessus. Un mélange à parts égales de ces différents pigments chromatographiés par chromatographie ascendante, descendante ou sur couche mince, montrent une seule tache jaune et une seule tache fluorescente en ultraviolet (R_f 0,84 et 0,69) (solvant : eau). De même une électrophorèse comparative de ces différents pigments ne permet absolument pas de les distinguer (gouttes déposées sur papier sec; solvant : eau-pyridine-acide acétique, 9 : 1 : 0,04; sous un courant de 300 V et 300 mA pendant 5 h).

Afin de départager le rôle respectif de l'oxygène et des radiations solaires, l'expérience suivante a été réalisée :

Expérimentation. — Une solution de biliverdine est divisée en six parties et mise :

	Conditions.	Résultats.
1. En tube scellé, atmosphère d'azote..........	2 h au soleil	0
2. » » de gaz carbonique.	2 h au soleil	0
3. Sous courant d'oxygène..................	2 h à l'obscurité	0
4. Dans les cuves du spectrophotomètre aux niveaux d'absorption maximaux de la biliverdine : 210, 350 et 570 mμ...........	2 h	0
5. Avec une goutte d'eau oxygénée à 0,3 volumes environ..............................	2 h à l'obscurité	+ + + + +
6. Sous courant d'oxygène..................	30 mn au soleil	+ + + + +

Au bout de 2 h les quatre premières solutions sont toujours vertes, tandis que la cinquième est jaune instantanément et la sixième après 30 mn.

On constate donc la nécessité de l'action simultanée des radiations solaires et de l'oxygène, qui permet l'oxydation de la biliverdine.

Par conséquent, les pigments jaunes issus de la transformation de la biliverdine (extraite des mantes ou provenant du commerce) sont des produits d'oxydation et non des caroténoïdes, ou des chromoprotéides.

Conclusions. — 1° Chez les Mantes religieuses la coloration verte n'est pas due à la superposition d'un pigment bleu et d'un pigment jaune, mais due uniquement à la présence de biliverdine, dont l'ester méthylique a été isolé à l'état cristallisé.

2° La grande majorité du pigment jaune hydrosoluble extrait aussi bien des téguments des mantes vertes, brunes ou jaunes, semble provenir de l'oxydation de la biliverdine sous l'influence des radiations solaires.

Dans l'état actuel des recherches, il n'est pas encore possible de préciser si le produit jaune d'oxydation présent *in vitro* dans toutes les extractions, coexiste *in vivo* avec la biliverdine.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) P. PODIAPOLSKY, *Zool. Anz.*, 31, 1907, p. 362.
(2) R. CHAUVIN, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 131, 1939, p. 31.
(3) K. TOUMANOFF, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 96, 1927.
(4) H. GIERSBERG, *Z. Vergl. Physiol.*, 7, 1928, p. 657.
(5) J.-C. FAURE, *Bull. Ent. Res.*, 33, 1932, p. 293.
(6) H. PRZIBRAM et E. LEDERER, *Anz. Akad. Wiss. Wien*, 17, 1933.
(7) H. JUNGE, *Hoppe Seyl. Z.*, 268, 1941, p. 179.
(8) S. OKAY, *Nature*, 155, 1943, p. 155.
(9) T. W. GOODWIN et S. SRISHUK, *Bioch. J.*, 48, 1951, p. 199.
(10) R. TIXIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 10-11, 1945, p. 621.
(11) T. NOMURA, *C. R. Soc. Biol.*, 43, 1959, p. 873.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Rôle des hèmes dans l'intégrité de la structure tétramère de l'hémoglobine.* Note (*) de M. **Ramaprasad Banerjee** et Mme **Sabine Filitti-Wurmser**, présentée par M. Jean Roche.

La fragmentation de la molécule d'hémoglobine par perte d'une partie de ses groupes prosthétiques a été mise en évidence par ultracentrifugation. Il est montré que l'hème est indispensable au maintien de la structure qui permet l'équilibre tétramère ⇌ dimère.

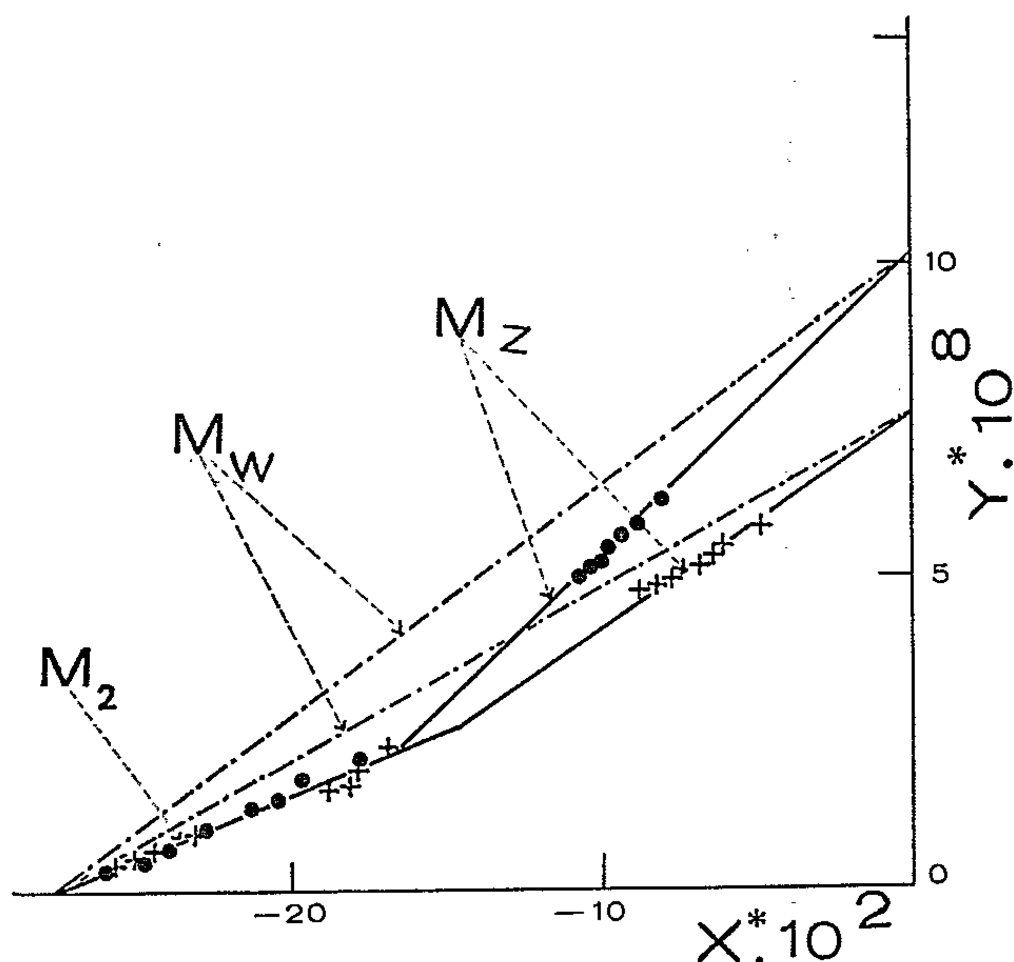
L'un de nous (1) a montré que certains corps (ligants) ayant un fort pouvoir complexant vis-à-vis de l'hème de l'hémoglobine peuvent se combiner avec une partie de ce dernier, en laissant l'hémoprotéine plus ou moins privée de son groupe prosthétique. En utilisant comme ligant, l'apoprotéine provenant de la myoglobine, c'est-à-dire l'apomyoglobine, et le faisant réagir avec le méthémoglobine, on constate le transfert d'une proportion appréciable de l'hème.

La présente étude entreprise par la technique d'ultracentrifugation, porte sur la morphologie de la molécule de méthémoglobine ainsi privée d'hème. La réaction étant très lente à 2°C (elle dure pratiquement 2 semaines), les mesures de sédimentation et de diffusion dans une solution de méthémoglobine et d'apomyoglobine, même si elles sont effectuées quelques heures après le mélange, correspondent encore aux propriétés du système non évolué, autrement dit au « temps zéro ». Le système « évolué » c'est-à-dire ayant subi un transfert appréciable d'hème était étudié 8 jours après le mélange.

Des mesures préliminaires (2) ont déjà montré que le diagramme de sédimentation d'un mélange de méthémoglobine et d'apomyoglobine change au cours du temps, sans toutefois qu'apparaisse un pic de gradient de concentration supplémentaire. Les résultats conduisaient à admettre qu'un constituant de vitesse de sédimentation intermédiaire entre celles de la méthémoglobine et de la myoglobine se produit au cours du transfert d'hème. Le fait qu'il ne se manifeste pas par un pic nouveau est dû aux conditions expérimentales. En effet, la force centrifuge maximale atteinte dans les ultracentrifugeuses analytiques usuelles est telle qu'il ne peut y avoir une séparation suffisante dans un système de deux constituants dont les coefficients de sédimentations sont de l'ordre de 1S et ne diffèrent que de quelques dixièmes d'unité Svedberg. Par exemple, un mélange d'apomyoglobine et d'apohémoglobine ne présente qu'un seul pic après 210 mn d'ultracentrifugation à 260 000 g alors que les valeurs de S trouvées pour ces deux protéines étudiées isolément dans les mêmes conditions de température (7°C) et de concentration sont respectivement 1,0 et 1,8 S. La méthode dite « vitesse de sédimentation » ne convient donc pas pour l'analyse de ce mélange. Par contre, les concentrations et les masses

molaires peuvent en être retrouvées expérimentalement par la méthode d'approche d'équilibre d'Archibald ([3]). Divers travaux, en particulier ceux de Ginsburg et coll. ([4]) et de Trautman ([5]) ont contribué à étendre l'emploi de cette méthode au cas des systèmes pauci-dispersés.

Nous traitons ici les données expérimentales de la manière indiquée par Erlander et Foster ([6]). On porte en ordonnées des grandeurs Y^* proportionnelles au gradient de concentration au niveau du ménisque pour diverses durées et des vitesses croissantes de centrifugation. Les abscisses X^* correspondantes sont proportionnelles à la diminution de concentration à ce même



Centrifugation à 7°C d'un mélange de méthémoglobine et d'apomyoglobine.

●, non évolué; X, après transfert d'hèmes. Vitesses de rotations : 17 250, 33 450 et 44 750 t/mn. Les poids moléculaires M sont calculés à partir des pentes (S/D) indiquées par les flèches (expérience n° 2 du tableau).

niveau. Dans le cas d'une solution contenant un seul constituant et dont le poids moléculaire ne varie pas avec la concentration on obtient une droite dont la pente mesure le rapport S/D des coefficients de sédimentation et de diffusion. Dans le cas d'un mélange de deux constituants, le diagramme présente deux segments dont les pentes correspondent à $(S/D)_Z$ et $(S/D)_2$, l'indice 2 se rapportant au constituant le plus léger.

Nous avons étudié ainsi le poids moléculaire d'hémoglobine et de méthémoglobine en solution tamponnée, en l'absence et en présence d'apomyoglobine, agent de transfert d'hème. Comme les préparations d'hémoglobine humaine renferment plusieurs espèces moléculaires [([7]), ([8])] et présentent peut-être des différences individuelles, les expériences ont porté sur des solutions de méthémoglobine humaine provenant de huit sujets différents, et sur quatre préparations d'apomyoglobine de cheval.

Résultats. — 1° *Équilibre tétramère ⇌ dimère en l'absence d'apomyoglobine.* — Des solutions d'oxyhémoglobine fraîchement préparée et des solutions de méthémoglobine ont été étudiées avant et après un maintien de 8 jours à 2°C, à la concentration 9 mg/ml, en solution tampon (phosphate + NaCl) de $\mu = 0{,}25$, pH 7,0. Le diagramme Y^* en fonction de X^* présente pour toutes les préparations un seul segment de droite. Or, on sait que l'hémoglobine se trouve en solution sous les formes tétramère ⇌ dimère en équilibre. La linéarité du diagramme doit être attribuée à la rapidité de la mise en équilibre. La pente indique la valeur moyenne en poids $(S/D)_W$. Les valeurs correspondantes de M_W sont respectivement, pour la méthémoglobine : 62 900 et 57 800; pour l'oxyhémoglobine : 57 000; pour la méthémoglobine préparée à partir de cette même oxyhémoglobine et qui a été conservée 8 jours à 2°C : 55 000. Les constantes apparentes de dissociation du tétramère, en admettant qu'il n'intervient pas d'autre équilibre, sont respectivement : $0{,}9.10^{-5}$; 8.10^{-5} et 15.10^{-5} l/mole. Notons que Kirshner et Tanford [9] ont trouvé pour la constante de dissociation du tétramère des valeurs comprises entre 0,5 et 60.10^{-5} l/mole, selon la nature des sels et la force ionique de la solution. L'écart trouvé entre les poids moléculaires 62 900 et 57 000 est dans l'ordre des différences individuelles déjà observées, en particulier par Rossi-Fanelli, Antonini et Caputo [10].

2° *Mélange de méthémoglobine et d'apomyoglobine.* — Les diagrammes Y^* en fonction de X^* obtenus au temps zéro avec un mélange de méthémoglobine et d'apomyoglobine sont constitués par deux segments de droite. Les diagrammes obtenus avec le même mélange après 8 jours à 2°C présentent deux (*figure*) ou trois segments de droite. Le tableau I indique les valeurs trouvées pour les poids moléculaires et les concentrations des constituants dans cinq expériences. Il en ressort que l'arrachement des hèmes en solution neutre détruit toujours la structure tétramère. Sa disparition plus ou moins complète correspond principalement à la formation de dimère. Il peut se produire aussi des monomères et dans un cas, une polymérisation a été observée.

Tableau I.

Poids moléculaires des constituants $\times 10^{-3}$.	Concentration (mg/ml). Ligne supérieure : mélange initial. Ligne inférieure : mélange évolué. Exp. 1.	Exp. 2.	Exp. 3.	Exp. 4.	Exp. 5.
68	5,2	5,1	6,3	3,0	4,4
	2,6	–	–	1,7	1,9
34	–	–	–	–	–
	2,6	4,0	7,3	1,3	2,4
17	6,0	7,6	6	4,2	5
	6,0	8,7	5,0	4,2	5

Ces résultats montrent l'importance des groupes prosthétiques dans la structure « native » tétramérique de la méthémoglobine. La forme dimérique de la méthémoglobine native possédant tous ses groupes prosthétiques est en équilibre rapide avec le tétramère. Par contre, une fois privée d'hème, la méthémoglobine se désagrège, et les sous-unités ne sont plus en équilibre avec la forme native du tétramère. Vraisemblablement ces sous-unités ont subi des changements de conformation entraînant au niveau des surfaces la perte d'une complémentarité qui était indispensable à l'association.

On aurait pu être tenté de tirer une conclusion analogue du fait connu que l'apoprotéine d'hémoglobine, préparée par le traitement acide-acétone, est largement composée de dimères ([11]). Mais la protéine étant de toute manière coupée en deux sous-unités en milieu acide, le départ d'hème, dans ce cas, est postérieur à la scission. Dans nos expériences, au contraire, la protéine est privée d'hème en milieu neutre, et c'est la perte de cet hème qui est responsable de la fragmentation moléculaire.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) R. Banerjee, *Biochim. Biophys. Acta*, 64, 1962, p. 385.
([2]) R. Banerjee et S. Filitti-Wurmser, *Internationales Symposium über molekulare Zellphysiologie*, Springer, Berlin, 1963.
([3]) W. J. Archibald, *J. Phys. Coll. Chem.*, 51, 1947, p. 1204.
([4]) A. Ginsburg, P. Appel et H. K. Schachman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 545.
([5]) R. Trautman, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1211.
([6]) S. R. Erlander et J. F. Foster, *J. Polymer Science*, 27, 1959, p. 103.
([7]) H. G. Kunkel et G. Wallenius, *Science*, 122, 1955, p. 288.
([8]) M. Morrison et J. L. Cook, *Science*, 122, 1955, p. 920.
([9]) A. G. Kirshner et Ch. Tanford, *Biochem.*, 3, 1964, p. 291.
([10]) A. Rossi-Fanelli, E. Antonini et A. Caputo, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 391.
([11]) A. Rossi-Fanelli, E. Antonini et A. Caputo, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2906.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
et *Station Centrale d'Ultracentrifugation du C.N.R.S.*
13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition en aminoacides et hydrolyse trypsique des anhydrases carboniques érythrocytaires humaines* A (X_2) *et* B (X_1). Note (*) de Mmes **Georgette Laurent**, **Danielle Garçon**, **Claudine Marriq**, MM. **Michel Charrel** et **Yves Derrien**, présentée par M. Jean Roche.

L'étude comparée de ces deux enzymes conduit à admettre la profonde analogie de leur structure primaire.

Trois formes moléculaires d'anhydrase carbonique ont récemment été individualisées sous diverses dénominations dans les hématies humaines [(1), (2), (3)]. Elles correspondent aux protéines érythrocytaires X_2, X_1 et Y (2) dont nous avions antérieurement démontré la présence constante dans l'hémolysat globulaire des sujets adultes normaux [(4), (5)] où elles sont respectivement retrouvées à raison d'environ 0,05, 0,6 et 0,07 % de l'hémoglobine totale (6). A la suggestion de J. T. Edsall il a été convenu d'unifier leur nomenclature en les désignant par A, B et C. Toutes trois ont une même teneur en zinc [(1), (2), (3)] et l'ordre de grandeur commun de leur masse moléculaire a déjà été établi pour les deux dernières [(1), (3), (7)]. Cependant, les formes A et B s'apparentent seules par la similitude de leur faible activité enzymatique spécifique [(1), (2)] et par l'analogie de leurs propriétés immunologiques (8). L'étude comparée des formes B et C a permis de relier l'activité spécifique très supérieure [(1), (2), (9)] et l'antigénicité distincte de C (8) à la profonde diversité de structure de ces deux enzymes, qui diffèrent aussi, nettement par leur composition en aminoacides que par le nombre et la distribution chromatoélectrophorétique des peptides libérés par leur hydrolyse enzymatique (10).

Il importait, dès lors, de poursuivre l'application de ces deux techniques à l'étude comparée des formes A et B dont un premier ensemble de données nous avait antérieurement conduits à admettre l'analogie structurale (11). La présente Note a pour objet de rapporter les résultats de cette étude.

Nos recherches ont porté sur des préparations d'anhydrases carboniques A et B isolées de l' « extrait éthanol-chloroforme » de l'hémolysat par chromatographie sur amberlite CG-50 (6), purifiées par rechromatographie et dont l'homogénéité a été contrôlée par électrophorèse sur papier et en gel d'amidon.

La composition en aminoacides de la forme A a été déterminée à l'aide de l'Auto-Analyzer Technicon par chromatographie des hydrolysats chlorhydriques (20 et 70 h) sur une microcolonne selon une technique dérivée de celle de Piez et Morris.

La cystéine, le tryptophanne et l'ammoniac provenant des fonctions amide n'ont pas pu être dosés en raison des faibles quantités d'enzyme

disponibles. Le tableau I permet de comparer la moyenne des résultats obtenus par l'analyse de deux préparations de la forme A à la composition en aminoacides déterminée par trois groupes de chercheurs sur des échantillons d'enzyme B isolée par des techniques différentes ([12]). Les calculs ont été effectués en admettant que A et B ont une masse moléculaire commune dont la valeur a été arrondie à 30 000.

TABLEAU I.

Composition en aminoacides des anhydrases carboniques A *et* B.

	Nombre de résidus par mole (P. M. 30 000).			
	B.			
Aminoacide.	Guidotti et Spahr ([12]).	Nyman et Lindskog ([14]).	Laurent et coll. ([10]).	A.
Lys	18,1	18,1	17,4	17,8
His	11,0	11,1	11,4	11,5
Arg	7,0	6,9	8,2	7,0
NH_3	(25,4)	(26,5)	(29,0)	–
Asp	30,5	31,3	30,8	30,7
Glu	21,7	23,8	22,4	23,2
Ser	26,6	30,3	29,5	29,4
Thr	13,0	14,3	13,8	14,3
Pro	15,2	17,8	17,7	18,0
Gly	15,1	16,0	15,3	16,8
Ala	18,1	19,0	19,2	19,7
Val	17,1	17,2	16,8	16,7
Leu	18,9	20,0	20,5	19,6
Ileu	9,45	9,7	8,9	9,3
1/2 Cys	0,98	1,1	1,3	–
Met	1,91	2,0	2,0	2,0
Phe	10,3	11,0	11,7	11,1
Tyr	7,4	8,1	8,7	8,2
Try	6,2	5,8	5,8	–

Les cartes des peptides libérés par hydrolyse trypsique des deux protéines ont été établies par chromatographie et électrophorèse en deux dimensions ([13]). La figure 1 rend compte des résultats reproductibles obtenus dans les conditions expérimentales précisées par sa légende. Nous avons constaté au cours de cette étude que la forme A est plus rapidement et plus complètement attaquée par la trypsine que la forme B.

Il ressort de l'examen du tableau I que les formes A et B renferment en proportions pratiquement identiques les divers aminoacides dosés. Les écarts observés n'excèdent pas la limite des erreurs expérimentales et, compte tenu des indications préliminaires concordantes de Nyman et Linskog ([14]), selon lesquelles les formes A et B s'apparentent également par une même teneur en cystéine et en groupements amide, il apparaît

que ces deux enzymes ne présentent pas de différences significatives de composition en aminoacides. Cette constatation s'accorde avec l'étroite analogie des cartes de peptides reproduites sur la figure 1 pour faire admettre que, contrairement aux formes B et C, les anhydrases carboniques A et B ont une structure primaire similaire.

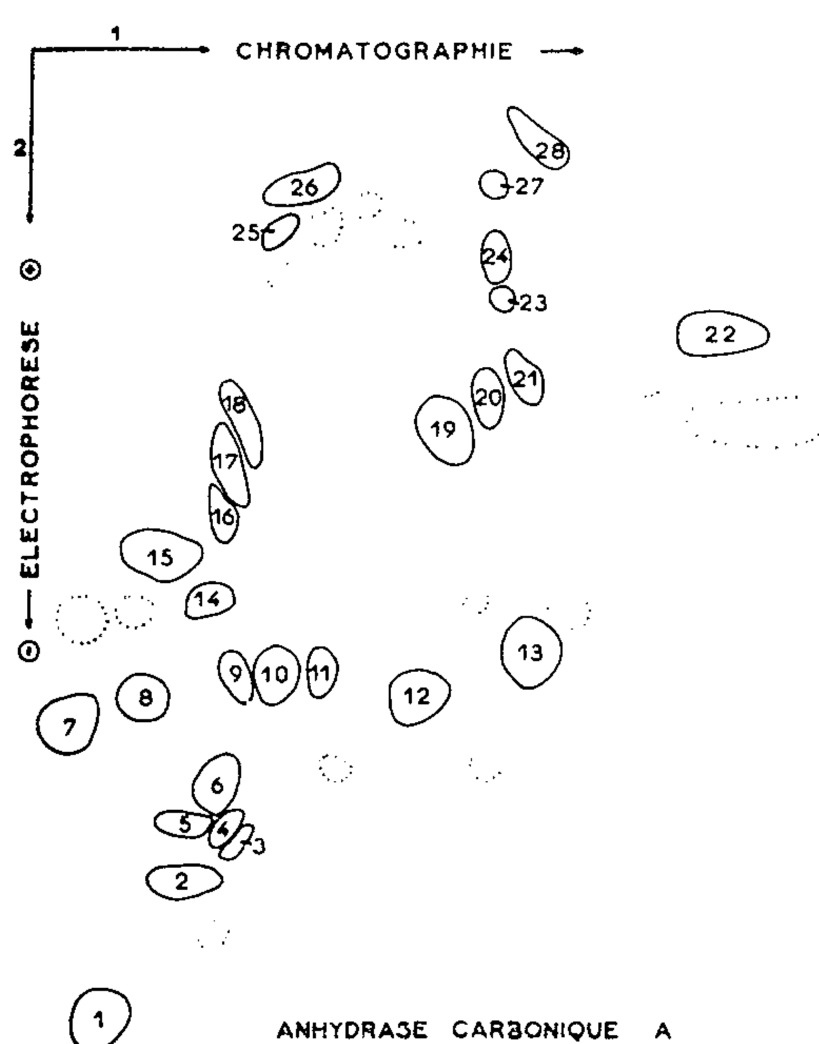


Fig. 1.

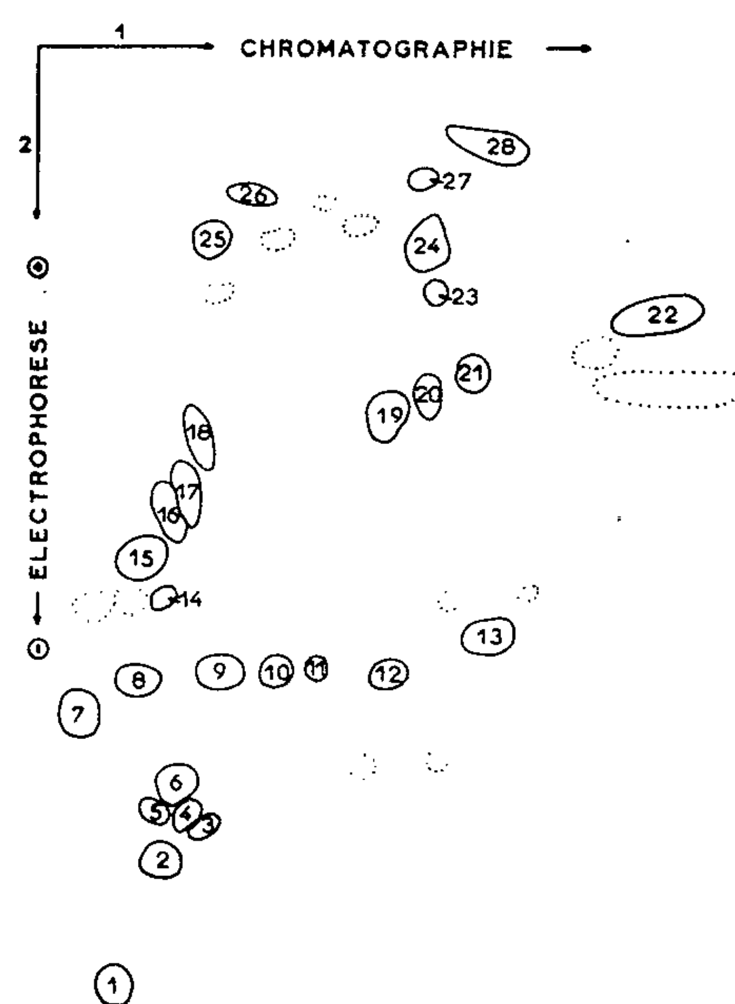


Fig. 2.

Reproduction schématique de la séparation par chromatographie-électrophorèse des peptides libérés des deux anhydrases carboniques A et B par hydrolyse trypsique (trypsine incubée dans HCl N/16; rapport trypsine-protéine : 1/25; temps d'hydrolyse : 6 h, en tampon HNH_4CO_3, 0,2 M). La chromatographie a été réalisée en solvant *b*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5, v/v) et l'électrophorèse en tampon pyridine-acide acétique-eau (1 : 10 : 289, v/v), pH 3,6. Les zones nettement colorées et celles faiblement colorées par la ninhydrine ont été respectivement délimitées par des traits continus et par des traits discontinus.

Nous avons vérifié que les unes et les autres sont dépourvues de copule glucidique et ne renferment que des traces de lipides. De ce fait, les différences de charge électrique et de vitesse d'attaque par la trypsine des formes A et B semblent devoir être rattachées aux particularités de leur structure secondaire ou tertiaire. L'éventualité selon laquelle ces dernières seraient induites par une substitution génétique d'aminoacides ne peut cependant pas être écartée sur la seule base des données actuellement acquises.

(*) Séance du 25 mai 1964.

(1) P. O. NYMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 1.

(2) G. LAURENT, M. CHARREL, M. CASTAY, D. NAHON, C. MARRIQ et Y. DERRIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1461.

([3]) E. E. RICKLI et J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, PC 258.

([4]) Y. DERRIEN, G. LAURENT et G. BORGOMANO, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1538.

([5]) Y. DERRIEN, G. LAURENT et J. REYNAUD, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 971.

([6]) G. LAURENT, C. MARRIQ, D. NAHON, M. CHARREL et Y. DERRIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1456.

([7]) J. REYNAUD, G. RAMETTA, J. SAVARY et Y. DERRIEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 77, 1963, p. 521.

([8]) J. M. FINE, G. BOFFA, M. CHARREL, G. LAURENT et Y. DERRIEN, *Nature*, 200, 1963, p. 371.

([9]) B. H. GIBBONS et J. T. EDSALL, *Science*, 140, 1963, p. 381.

([10]) G. LAURENT, M. CASTAY, C. MARRIQ, D. GARÇON, M. CHARREL et Y. DERRIEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 77, 1963, p. 518.

([11]) G. LAURENT, M. CASTAY, C. MARRIQ, D. GARÇON, M. ROLLAND et Y. DERRIEN, *Atti delle VII Giornate Biochimiche Latine* (Communicazioni), Santa Margherita Ligure, Genova (23-26 mai 1963), 1 volume, p. 58.

([12]) *In* E. E. RICKLI, S. A. S. GHAZANFAR, B. H. GIBBONS et J. T. EDSALL, *J. Biol. Chem.* (sous presse) (Communication personnelle de J. T. EDSALL à Y. DERRIEN).

([13]) A. I. CHERNOFF et J. C. LIU, *Blood*, 17, 1961, p. 54.

([14]) P. O. NYMAN et S. LINDSKOG, *Biochim. Biophys. Acta*, 85, 1964, p. 141.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
boulevard d'Alès, Marseille, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'un hybride naturel acide ribonucléique-acide désoxyribonucléique* (RNA-DNA) *dans les cellules animales* [1]. Note (*) de Mme **Irène Borkowska**, Mlle **Marguerite Wintzerith** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

On trouve dans les noyaux de cellules de foie ou d'hépatome et, en particulier, dans le compartiment chromosomal une fraction de RNA lié au DNA ayant des caractères de digestibilités enzymatiques et physicochimiques d'un hybride naturel RNA-DNA.

Au cours des recherches sur la distribution des différentes fractions de RNA dans le noyau du foie [2], du rein [3] et d'un hépatome [2], nous avons obtenu des résultats suggérant la présence d'un hybride naturel RNA-DNA dans le noyau de cellules animales. La présente Note apporte les données expérimentales plaidant en faveur de l'existence d'un tel hybride.

Nos essais ont porté sur des noyaux du foie de rat et de l'hépatome de Zajdela. Les noyaux ont été isolés, soit par le saccharose 2,2 M selon Chauveau et coll. [4] (technique 1), soit par une association de la méthode de Chauveau et coll. [4] et l'emploi de détergents conseillés par Zalta et coll. [5] selon une technique publiée antérieurement [2] (technique 2), soit par l'acide citrique selon C. A. Stoneburg [6] modifiée (technique 3). Les noyaux une fois isolés ont été fractionnés selon la méthode de V. G. Allfrey et A. E. Mirsky [7] légèrement modifiée [2] en RNA soluble, ribosomal, nucléolaire et chromosomal. C'est cette dernière fraction qui a été soumise à l'extraction des acides nucléiques par le phénol selon la méthode de K. S. Kirby [8] modifiée [2], soit à 0°, soit à la température de laboratoire durant 60 mn, soit à 47° pendant 5 mn. Dans certains cas, pour réduire la durée des manipulations, on a omis de séparer les fractions subnucléaires et procédé à l'extraction fractionnée successive des acides nucléiques directement sur les noyaux après traitement préalable au NaCl M. Les préparations d'acides nucléiques ainsi obtenues ont été soumises à une digestion par la ribonucléase sans traitement préalable de la préparation d'acides nucléiques ou après chauffage à 100° pendant 15 mn suivi d'un refroidissement rapide dans un mélange glace-méthanol. Dans une deuxième série d'essais la fraction qui a résisté à l'action de la ribonucléase a été soumise ensuite à une digestion par la désoxyribonucléase accompagnée ou suivie par la digestion ribonucléasique. Une hydrolyse alcaline sur la préparation initiale des acides nucléiques selon G. Schmidt et S. J. Thannhauser [9] nous a servi pour la détermination de la quantité totale de RNA et de DNA de la préparation selon les techniques employées dans notre laboratoire [10].

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau ci-contre.

Tissu.	Extraction RNA-DNA (T° C).	Quantité de RNA libérée par ribonucléase: sans chauffage préalable (µg P RNA) A.	Quantité de RNA libérée par ribonucléase: après chauffage et refroidissement rapide (µg P RNA) B.	Quantité RNA hybride (µg P RNA) B — A.	Quantité DNA de la préparation (µg P DNA).	Fraction RNA associée dans l'hybride (% de DNA).
Hépatome (**)	47	6,9	26,1	19,2	152	12,6
	47	6,7	17,3	10,6	64	16,6
	47	3,2	9,4	6,2	117	5,3
Foie (***)......	20	55,8	83,6	27,8	364	7,6
» (***)......	47	22,6	40,2	17,6	187	9,4
» (*).......	47	3,5	9,2	5,7	48,4	11,8
» (*).......	47	4,4	7,4	3,0	41,9	7,2

Tissu.	Extraction RNA-DNA (T° C).	Quantité RNA libérée par ribonucléase (µg P RNA) A.	Quantité RNA libérée par désoxyribonucléase et ribonucléase (µg P RNA) B.	Quantité RNA hybride (µg P RNA) B — A.	Quantité DNA de la préparation (µg P DNA).	Fraction RNA associée dans l'hybride (% de DNA).
Foie (***)	25	12,7	23,6	10,9	268	4,1
	0	6,1	30,0	23,9	246	9,7
	47	3,4	13,4	10,0	70,5	14,2

(*) Technique 1 (*voir* texte).
(**) Technique 2.
(***) Technique 3.

Il ressort de l'examen de nos résultats qu'il existe dans le compartiment chromosomal une fraction de RNA liée au DNA ayant les caractères d'hybride : *a.* résistance à la ribonucléase en l'absence de traitement préalable de la préparation; *b.* digestion par la ribonucléase après traitement de la préparation à 100° suivi de refroidissement rapide; *c.* digestion par la ribonucléase après traitement préalable à la désoxyribonucléase.

Le rapport du RNA lié au DNA est dans les préparations de l'ordre de 4 à 16 %. Notons cependant qu'en ce qui concerne la quantité d'hybride, on ne peut pas considérer nos valeurs actuelles comme définitives. Les taux de RNA lié au DNA paraissent varier selon les conditions de force ionique ou de température dans lesquelles s'effectue la préparation du complexe RNA-DNA. Des méthodes d'isolement plus appropriées, voire plus quantitatives, sont à l'étude.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Travail effectué avec l'aide du don NB-03083 de l'U. S. Public Health Service, de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique au titre de la Biologie moléculaire et du Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Biologie.

(2) M. Wintzerith, N. Klein-Pete, I. de Lapparent, L. Mandel et P. Mandel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3690.

(3) M. Revel, *Thèse d'État de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1963, 105 pages.

(4) J. Chauveau, Y. Moule et C. Rouiller, *Exptl. Cell Res.*, 11, 1956, p. 317.

(5) J. P. Zalta, R. Rozencwajg, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.

(6) *J. Biol. Chem.*, 129, 1939, p. 189.

(7) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 589.

(8) K. S. Kirby, *Biochem. Biophys. Acta*, 40, 1960, p. 198.

(9) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

(10) M. Wintzerith, L. Mandel et P. Mandel, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2199.

(*Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg,*
Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg
et *Institut National d'Hygiène, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des glucides. Action des mélanges eau-alcools.* Note (*) de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Dissous dans des mélanges eau-alcools, les glucides atteignent leur pouvoir rotatoire limite plus lentement qu'en solution aqueuse. En outre, ce pouvoir rotatoire est déplacé dans un sens qui dépend du glucide, l'amplitude du phénomène diminuant lorsqu'on passe du méthanol à ses homologues supérieurs.

Nous avons étudié précédemment l'action sur la mutarotation du glucose, du fructose, du galactose et du maltose, des mélanges d'eau et de divers alcools, méthanol, éthanol, propanol, isopropanol à différentes concentrations. Dans tous les cas examinés, nous avons pu constater que la présence d'alcool augmente toujours le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre optique des solutions; en outre, le pouvoir rotatoire final est déplacé dans un sens qui dépend du sucre : sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, sens des arcs décroissants pour le galactose et le maltose.

L'ampleur du phénomène, indépendante de la concentration du glucide, entre 0,5 et 8 g pour 100 ml, est fonction croissante de la richesse alcoolique ([1]). Enfin, l'intensité du phénomène diminue légèrement lorsqu'on passe du méthanol à l'éthanol, puis au propanol et à l'isopropanol, l'action de ces deux derniers étant identique ([2]).

Nous nous sommes proposé de compléter ces résultats en nous adressant à une gamme plus étendue de glucides et nous avons étudié à cet effet : cinq pentoses, D- et L-arabinose, D- et L-xylose, D-ribose; un aldo-hexose, D-mannose; un céto-hexose, L-sorbose; trois méthyl-pentoses, D- et L-fucose, D-rhamnose et la glucosamine (chlorhydrate).

Nous avons suivi la mutarotation de ces divers glucides, dans l'eau et dans des mélanges d'eau et d'alcools : méthylique, éthylique, propylique, isopropylique à 60 et à 80 % d'alcool. Nous avons utilisé le polarimètre Jobin et Yvon à monochromateur, les mesures étant faites à la raie verte de la lampe à vapeur de mercure ($\lambda = 5\,461$); en l'absence de toute anomalie dans la dispersion rotatoire des corps examinés, les nombres obtenus peuvent être ramenés à la raie D du sodium ($\lambda = 5\,890$) en les divisant par 1,19.

Par ailleurs, la technique chromatographique n'a révélé aucune différence entre la vitesse de migration d'un glucide, mis au contact de l'eau ou d'un mélange eau-alcool; la variation observée pour le pouvoir rotatoire limite lorsqu'on passe de la solution aqueuse à une solution alcoolique d'un glucide déterminé doit vraisemblablement être attribuée à une simple modification du rapport entre le nombre des molécules α et des molécules β qui coexistent en solution une fois l'équilibre optique réalisé.

Nous donnons ci-après, à titre d'exemple, les variations au cours du temps du pouvoir rotatoire du D- et du L-arabinose, suivies comparative-

ment dans l'eau et dans les mélanges d'eau et de méthanol à 60 et à 80 % d'alcool.

I. — *D-arabinose.*

Temps.	[α] pour λ = 5461; t = 20°C — Eau.	Méthanol 60 %.	Méthanol 80 %.
5 mn	−184°17	–	–
10 »	−162,96	–	–
15 »	−150,26	−162°48	−180°34
30 »	−132,80	−145,45	−158,79
45 »	−128,04	−137,42	−147,23
1 h	−125,92	−132,29	−141,58
1 h 30 m	−125,77	−125,29	−131,15
2 h	−125,71	−121,63	−126,47
2 h 30 m	–	−118,49	−122,27
3 h	–	−117,71	−119,72
6 »	–	−117,02	−115,26
9 »	–	−116,98	−112,35
24 »	–	−112,49	−107,54

II. — *L-arabinose.*

15 mn	+153°32	+161°84	+166°31
30 »	+137,45	+143,90	+152,68
45 »	+130,82	+134,42	+136,05
1 h	+125,74	+126,77	+129,75
1 h 30 mn	+124,06	+119,12	+121,83
2 h	+123,46	+117,48	+118,12
3 »	+123,40	+117,03	+116,36
6 »	–	+115,68	+112,58
9 »	–	+114,25	+110,69
24 »	–	+110,98	+105,38

Comme on le voit, la mutarotation, terminée en moins de 2 h dans la solution aqueuse, nécessite au moins une dizaine d'heures en présence de méthanol, dans les conditions expérimentales indiquées. Par ailleurs, le pouvoir rotatoire limite est déplacé, relativement à la solution aqueuse, dans le sens des arcs croissants pour le D-arabinose, dans le sens des arcs décroissants pour le L-arabinose; ce qui correspond, dans les deux cas, *à une augmentation du rapport du nombre des molécules α au nombre des molécules β lorsqu'on passe de la solution aqueuse à une solution alcoolique.*

La présence d'alcool méthylique diminue également la vitesse de mutarotation des neuf autres glucides soumis à l'expérience et modifie leur pouvoir rotatoire limite. Nous indiquerons seulement, dans le tableau ci-après, pour l'ensemble des glucides examinés, les valeurs limites des pouvoirs rotatoires, dans l'eau, dans le méthanol à 60 % et dans le méthanol à 80 %.

Les conclusions de cette étude peuvent s'énoncer ainsi :

a. la présence d'alcool méthylique augmente toujours le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre optique des solutions;

b. la comparaison entre le pouvoir rotatoire d'un glucide en solution aqueuse et en solution alcoolique, une fois l'équilibre optique réalisé, fait apparaître :

une *augmentation*, en présence de méthanol, du rapport nombre molécules α nombre molécules β pour huit des glucides étudiés : D- et L-arabinose D- et L-xylose D-mannose L-sorbose D-rhamnose glucosamine;

une *diminution* de ce rapport pour les trois autres glucides : D- et L-fucose D-ribose.

Glucides.	[α] pour λ = 5461 ; t = 20°C. Eau.	Méthanol à 60 %.	Méthanol à 80 %.
D-arabinose	−125°,71	−112°,49	−107°,54
L-arabinose	+123,40	+110,98	+105,38
D-xylose	+ 22,61	+ 29,62	+ 35,54
L-xylose	− 20,89	− 28,36	− 36,60
D-ribose	− 25,58	− 28,45	− 33,08
D-mannose	+ 17,02	+ 24,65	+ 29,62
L-sorbose	− 48,97	− 52,65	− 56,37
D-fucose	+ 90,79	+ 82,76	+ 77,18
L-fucose	− 89,96	− 78,17	− 72,22
D-rhamnose	− 9,94	− 4,15	− 1,80
Glucosamine	+ 86,51	+ 91,30	+ 96,63

Signalons enfin que si, au méthanol, on substitue l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les résultats obtenus sont en tous points comparables aux précédents, l'amplitude du phénomène diminuant légèrement lorsqu'on passe de l'alcool méthylique à ses homologues supérieurs.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) A. de Grandchamp-Chaudun, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 973.
(2) A. de Grandchamp-Chaudun, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 321.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification du facteur hypothalamique (TRF) stimulant la sécrétion de l'hormone hypophysaire thyréotrope (TSH) par la méthode de distribution à contre-courant.* Note (*) de MM. **Roger Guillemin, Edvart Sakiz** et **Darrell N. Ward**, présentée par M. Léon Binet.

Le facteur hypothalamique TRF (TSH-releasing factor) dont nous avons rapporté ici même la mise en évidence et la purification partielle [(1), (2)] par filtration sur gel Sephadex et chromatographie sur l'échangeur d'ions carboxyméthylcellulose peut être purifié par la méthode de Craig de distribution à contre-courant (3). La méthode se prête à une échelle beaucoup plus vaste que ce que nous avions tenté auparavant et est extrêmement reproductible. La fraction TRF obtenue par distribution à contre-courant (CCD) est active dans le test *in vivo* (4) à $\geqq 25\ \mu g$, poids sec.

Matériel et méthodes. — Après plusieurs essais préliminaires avec divers solvants et avec un nombre variable de transferts, la méthode suivante a été adoptée : 2,0 g de la fraction TRF concentrée par filtration sur gel Sephadex G 25 de l'extrait hypothalamique de mouton (1) sont chargés dans les premiers tubes d'un instrument de distribution à contre-courant (100 tubes 10/10 ml phase, appareil complètement automatique, Otto Post, New York) après avoir été centrifugés dans 50 ml de phase aqueuse du système *n*-butanol, pyridine, acide acétique 60-30-40, pour séparer un léger précipité (5/100 en poids) qui se forme régulièrement à la température ambiante. Ce système a été décrit et utilisé antérieurement par Li et coll. (5). La distribution est conduite à la température ambiante, jusqu'à 250 transferts. La phase mobile des 150 derniers transferts est récupérée en une seule fraction à l'extérieur de l'instrument.

La distribution terminée, la mesure de concentration des peptides est effectuée par la méthode de Folin, sur des aliquots de 0,2 ml de la phase inférieure sur les tubes 0-99.

Activités biologiques. — L'activité TRF est mesurée par le test *in vivo* décrit antérieurement (4); l'activité vasopressive est mesurée chez le Rat démédullé avec enregistrement de la tension carotidienne; l'activité mélanophorétique dans le test *in vitro* (6).

Résultats, Discussion. — Le précipité mentionné plus haut, qui se forme quand l'échantillon est mis en solution dans la phase aqueuse, n'a pas d'activité TRF. Dans nos premiers essais avec cette méthode, le contenu des tubes 0-99 a été réuni par fractions de 10 en 10 tubes, les deux phases étant mélangées. Les fractions ainsi obtenues sont asséchées sur un évaporateur rotatif et reprises dans 20 ml NaCl 0,9 %; la fraction 100-250 est

traitée pareillement. Toute l'activité biologique TRF (dose minimale active : 200 μg poids sec/animal) se retrouve dans les fractions 70-99, soit K = 0,43 (poids sec : 0,150 g). Les activités vasopressive et mélanophorétique se retrouvent dans la fraction 100-250, confirmant les coefficients de partage rapportés par Li et coll. ([5]).

Les fractions TRF provenant de 10 distributions similaires (poids total : 1,7 g) ont été réunies et distribuées dans un appareil 10/10 ml phase, 200 tubes, pour 500 transferts; seule la zone TRF a été conservée (tubes 70-100) et après rééquilibration de l'instrument, on a poursuivi la distribution par recirculation (recycling) jusqu'à 1250 transferts. Toute l'activité TRF (dose minimale active 25 μg poids sec/animal) a été de nouveau retrouvée dans une seule zone (poids sec : 165 mg) avec K = 0,43. Par chromatographie en couche mince dans le système de Partridge (butanol-acide acétique-eau, 4-1-5) un aliquot de cette fraction TRF montre, à la ninhydrine deux taches principales et environ dix autres taches distinctes; le matériel ainsi obtenu est donc loin d'être homogène quoiqu'il soit déjà très actif dans le test *in vivo* de mise en évidence de l'activité TRF.

De par sa constance, sa reproductibilité et la facilité avec laquelle son échelle peut être variée, la méthode de distribution à contre-courant rapportée ici nous a paru bien préférable à la purification par l'échangeur carboxyméthylcellulose ([2]) qui dans nos mains, s'est révélé de faible capacité et surtout extrêmement erratique d'un échantillon ou d'une opération à l'autre ([7]).

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) R. Guillemin, E. Yamazaki, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1018.

([2]) M. Jutisz, E. Yamazaki, A. Bérault, E. Sakiz et R. Guillemin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2925.

([3]) L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens et E. J. Harfenist, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1236.

([4]) E. Yamazaki, E. Sakiz et R. Guillemin, *Experientia*, 19, 1963, p. 480.

([5]) T. B. Lo, J. F. Dixon et C. H. Li, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 584.

([6]) J. M. Long et R. Guillemin, *Experientia*, 17, 1961, p. 132.

([7]) Travaux subventionnés par un octroi de recherches (AM 08290-01) du Ministère américain de la Santé (U.S.P.H.S.).

(*Laboratoires de Neuro-Endocrinologie,*
Department of Physiology,
Baylor University College of Medicine, Houston, U. S. A.
et *M. D. Anderson Hospital, University of Texas,*
Houston, U. S. A.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications d'activité de la phosphomonoestérase acide et du lysozyme dans les leucocytes, le sérum et les liquides d'exsudat de cobayes intoxiqués par une endotoxine bactérienne.* Note (*) de Mlle **Michelle Hénon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quatre heures après le début de l'intoxication, l'activité des deux enzymes est très fortement diminuée dans les leucocytes et les liquides d'exsudat; elle est nettement augmentée dans le sérum. Le retour à des taux normaux se fait de manière sensiblement identique dans les leucocytes, les sérums et les liquides d'exsudat : en 48 h (au moins) pour la phosphomonoestérase acide, en 6 jours (au moins) pour le lysozyme.

Des travaux antérieurs (1) nous avaient appris qu'au cours de l'intoxication par une endotoxine bactérienne, il y a d'abord diminution puis augmentation notables du taux du glycogène intraleucocytaire. Nous avons voulu savoir si ces fluctuations étaient accompagnées par certaines modifications enzymatiques. Les deux enzymes étudiées ont été la *phosphomonoestérase acide* et le *lysozyme.*

Notre examen a porté sur des polynucléaires de cobayes qui, 4 ou 48 h plus tôt, avaient reçu, par voie sous-cutanée, soit de l'eau physiologique (cobayes témoins), soit une dose sublétale d'endotoxine typhique (1 mg pour un cobaye de 400 g). Les cellules étaient retirées de cavités péritonéales au préalable irritées par une injection de bouillon stérile. Les cellules prélevées dans les différents groupes d'animaux étaient réunies, lavées par un grand volume d'eau physiologique, enfin remises en suspension, soit dans de l'eau physiologique saponinée (2 %) (quand il s'agissait de doser la phosphomonoestérase), soit dans un tampon phosphate de pH 6,2 (quand il s'agissait de doser le lysozyme). *Le titrage de l'activité phosphomonoestérasique* a été effectué par la méthode de P. Bruyet (2), elle-même inspirée de celle de Courtois et Plumel (3). Une préparation témoin dans laquelle la réaction enzymatique avait été arrêtée au temps zéro par apport immédiat d'acide trichloracétique était préparée pour chaque dosage. La différence observée indiquait la quantité de phosphore libérée du substrat par la phosphomonoestérase acide d'origine leucocytaire. Nos résultats ont été exprimés d'après la quantité de phosphore libérée en présence d'un million de cellules, pendant 1 h, à 37°. De son côté, *le titrage du lysozyme* a été fait selon la méthode de Smolelis et Hartsell (4) sur des préparations leucocytaires en tampon pH 6,2 qui avaient été soumises au préalable à six congélations et décongélations successives. L'intensité de la lyse bactérienne était finalement évaluée en comparant les diminutions de densité optique observées au spectrophotomètre à celles provoquées par une solution étalon plus ou moins diluée de lysozyme cristallisé (blanc d'œuf). L'activité en lysozyme des leucocytes était rapportée, comme dans le cas de la phos-

phomonoestérase, à 10^6 cellules. Nos résultats sont exposés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nature de l'enzyme étudiée.	Leucocytes de cobayes témoins.	Leucocytes de cobayes intoxiqués depuis 4 h.	48 h.	6 jours.
Phosphomonoestérase acide (*)..........	23,92	10,62	21,1	–
	($\sigma = \pm 1,35$)	($\sigma = \pm 1,82$)	($\sigma = \pm 1,48$)	
Lysozyme (**)........	1,75	0,20	0,76	1,64
	($\sigma = \pm 0,14$)	($\sigma = \pm 0,083$)	($\sigma = \pm 0,11$)	($\sigma = \pm 0,3$)

(*) Activité enzymatique exprimée en microgrammes de phosphore minéral libéré par 10^6 cellules pendant 1 h à 37°.

(**) Activité enzymatique exprimée par 10^6 cellules et équivalente à celle produite par une quantité de lysozyme cristallisé exprimée en microgrammes.

Les nombres ici rapportés représentent les moyennes de quatre séries de dosages. Chaque série, elle-même, correspondait à des lots de cellules provenant de cinq cobayes témoins et de cinq cobayes intoxiqués.

Parallèlement aux précédentes, nous avons effectué d'autres recherches dont le but était de déterminer l'activité enzymatique dans le sérum ou le liquide péritonéal prélevés chez des cobayes normaux ou intoxiqués (4 ou 48 h plus tôt) par une injection sublétale d'endotoxine typhique (1 mg pour un cobaye de 400 g). Ces nouvelles recherches nous avaient semblé nécessaires pour déterminer ce qu'étaient devenus la phosphomonoestérase ou le lysozyme dans le cas où aurait été trouvée, au sein des leucocytes, une activité enzymatique inférieure à la moyenne. Mêmes techniques de dosage que ci-dessus. Les résultats sont exposés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Nature de l'enzyme étudiée.	Sérum (*) de cobaye normal.	Sérum (*) de cobaye intoxiqué depuis 4 h.	48 h.	6 jours.
Phosphomonoestérase acide (**)...........	51,3	105,5	59	–
	($\sigma = \pm 6,33$)	($\sigma = \pm 14,1$)	($\sigma = \pm 3,36$)	
Lysozyme (***)........	2,45	3,86	2,66	2,27
	($\sigma = \pm 0,175$)	($\sigma = \pm 0,22$)	($\sigma = \pm 0,20$)	($\sigma = \pm 0,13$)
Nature de l'enzyme étudiée.	**Exsudat (*) de cobaye normal.**	**Exsudat (*) de cobaye intoxiqué depuis 4 h.**	**48 h.**	**6 jours**
Phosphomonoestérase acide (**)...........	21,12	12,6	20,72	–
	($\sigma = \pm 3,21$)	($\sigma = \pm 0,48$)	($\sigma = \pm 2,2$)	
Lysosyme (***)........	4,68	2,86	3,49	4,41
	($\sigma = \pm 0,16$)	($\sigma = \pm 0,19$)	($\sigma = \pm 0,3$)	($\sigma = \pm 0,35$)

(*) Examen portant sur 1 ml.

(**) Activité enzymatique exprimée en microgrammes de phosphore minéral libéré par millilitre de sérum ou d'exsudat pendant 1 h à 37°.

(***) Activité enzymatique exercée par 1 ml de sérum ou d'exsudat et équivalente à celle produite par une quantité de lysozyme cristallisé exprimée en microgrammes.

Les nombres rapportés représentent, cette fois encore, les moyennes de quatre séries de dosages.

De la lecture des deux tableaux précédents, on peut, semble-t-il, tirer les conclusions suivantes :

1° Quatre heures après le début de l'intoxication par l'endotoxine typhique, l'activité de la phosphomonoestérase et du lysozyme présents dans les leucocytes inflammatoires du cobaye se trouve très fortement diminuée; une diminution analogue existe dans les liquides d'exsudat d'où les cellules ont été retirées. Au même moment, le sérum des animaux possède une activité en phosphomonoestérase acide et en lysozyme anormalement élevée. La diminution observée dans les liquides d'exsudat serait, à notre avis, à mettre en rapport avec le petit nombre de cellules présentes dans ces liquides.

2° Pour retrouver des valeurs enzymatiques normales dans les leucocytes, il faut attendre 48 h (au moins) pour ce qui touche à la phosphomonoestérase et 6 jours (au moins) pour ce qui concerne le lysozyme. Le retour à des nombres normaux dans le sérum et les exsudats suit une courbe sensiblement identique.

A notre avis, les très fortes diminutions d'activité enzymatique constatées 4 h après le début de l'intoxication traduiraient une action directe de l'endotoxine sur les leucocytes. Sous cette action, il y aurait abaissement du pH intracellulaire et modification de perméabilité de la membrane des granulations cytoplasmiques. Se produirait en conséquence une libération du contenu enzymatique. Lysozyme et phosphomonoestérase acide passeraient d'abord dans le cytoplasme puis dans le courant sanguin (sérum).

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. Hénon, A. Delaunay et S. Bazin, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 338.
(2) P. Bruyet, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie)*, 1962.
(3) J. Courtois et M. Plumel, *Ann. Biol. Clin.*, 1, 1943, p. 251.
(4) A. N. Smolelis et S. E. Hartsell, *J. Bact.*, 58, 1949, p. 731.

(*C. N. R. S.* et *Institut Pasteur*,
Service de Pathologie expérimentale.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Mise en évidence des isomères optiques* D *de l'acide glutamique et de l'alanine dans la fraction membranaire sédimentable d'une forme* L *stable de bactérie.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Fleck**, présentée par M. Robert Courrier.

Après avoir mis en évidence, dans une forme L stable, les sucres aminés et acides aminés spécifiques du mucopeptide de la paroi bactérienne, nous isolons les isomères optiques D de l'alanine et de l'acide glutamique.

L'étude chromatographique de la fraction membranaire d'une forme L stable de *Proteus* P 18 nous a permis antérieurement ([1]) de mettre en évidence certains constituants du mucopeptide de la bactérie d'origine : acide diaminopimélique, acide glutamique, alanine, lysine, glysine, acide muramique, glucosamine, galactosamine (ce dernier sucre aminé n'a été identifié qu'ultérieurement par chromatographie sur colonne échangeuse d'ions selon Stein et Moore).

Salton ([2]) a montré que l'acide D-glutamique et la D-alanine entrent spécifiquement dans la constitution de la paroi bactérienne. Nous avons recherché ces isomères optiques par des méthodes biologiques.

La fraction membranaire étudiée est isolée d'après la technique décrite précédemment, puis hydrolysée pendant 16 h en présence d'acide chlorhydrique 6 N.

Pour identifier l'acide D-glutamique nous séparons l'acide glutamique total par électrophorèse ([2]) sur pâte d'amidon dans du tampon pyridine. L'isomère optique D est mis en évidence après décarboxylation de la forme optique L par Cl. Welchii ([3]).

Pour identifier la D-alanine, nous séparons l'alanine totale par chromatographie préparative sur papier Whatman n° 3 MM; puis nous traitons par de la D-amino-oxydase extraite de rein de porc (Laboratoire B. D. H.) ou de levure (*Trigonopsis variabilis*) ([4]). L'acide pyruvique formé après oxydation de la D-alanine est mis en évidence par la 2.4-dinitrophénylhydrazine ([5]).

Nous retrouvons ainsi dans une fraction sédimentable isolée de la forme L tous les constituants du mucopeptide de la paroi, y compris les isomères optiques D.

Il semble donc, dès à présent, que l'absence de rigidité de la paroi de forme L ne soit pas liée à l'absence d'un des constituants du mucopeptide.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) J. Fleck et R. Minck, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 501-505.
([2]) M. R. J. Salton, *Nature*, 180, 1957, p. 338.
([3]) E. F. Gale, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 46.
([4]) S. Sentheshanmuganathan et W. J. Nickerson, *J. gen. Microbiologie*, 27, 1962, p. 465-471.
([5]) F. Snell et C. Snell dans *Colorimetric Methodes of Analysis*, D. Van Nostrand Company, p. 353.

(Institut de Bactériologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg, 3, rue Kœberlé, Strasbourg.)

MICROBIOLOGIE. — *Les altérations physico-chimiques et biologiques des grès des monuments Khmers.* Note (*) de M. **Pierre Fusey** et Mlle **Giselle Hyvert**, présentée par M. Roger Heim.

Notre étude a porté sur les grès des monuments du Cambodge et particulièrement du parc d'Angkor (ixe au xiiie siècles).

Ces grès sont essentiellement composés de quartz et de feldspath à ciment argilo-ferrugineux généralement peu abondant.

Les analyses en ont révélé la composition suivante :

	SiO_2.	Al_2O_3.	CaO.	MgO.	K_2O.	Fe_2O_3.	Na_2O.	SO_3.	Matières org.
Grès sain	63,0	11,5	1,40	2,50	1,20	4,50	–	–	–
Grès altéré, Angkor Vat :									
parement externe	35,8	8,8	17,34	2,64	1,20	2,0	1,55	15,80	14,60
escalier interne	48,0	9,0	5,20	3,0	4,10	2,70	–	11,80	–

Pochon [1] a mis en évidence sur les grès l'action des thiobacilles, effets identiques à ceux déjà observés sur les pierres calcaires.

Kauffmann [2] de son côté attribue un rôle prépondérant à l'attaque du calcaire des pierres par les bactéries nitrifiantes.

Nous avons constaté que si nous retrouvions çà et là ces microorganismes dans certaines lésions du grès, leur action s'insérait dans un cycle beaucoup plus complexe dans lequel interviennent d'autres microorganismes et surtout la circulation de l'eau dans la pierre.

L'influence de l'eau est à notre avis prépondérante, d'une part en favorisant le développement des microorganismes, d'autre part en raison des altérations qu'elle provoque directement.

Les mesures de la teneur en eau faites sur place nous ont donné la plupart du temps des valeurs élevées voisines de la saturation.

L'analyse des eaux de pluie révèle la présence d'ions nitreux et nitriques, lesquels sont susceptibles de solubiliser de nombreux éléments du grès : il suffit de relever sur le tableau suivant la comparaison entre l'eau de pluie et l'eau de ruissellement (prélèvement effectué sur le temple d'Angkor Vat) pour s'en rendre compte.

	Résistivité.	Résidu total à 100°.	CO_3H.	CO_3.	Cl.	SO_4.	NO_3.	NO_2.
Eau de pluie	28.800	24	17.1	–	7.8	–	0,4	Traces
Eau de ruissellement, Angkor Vat, face Ouest	2.232	182	32.9	–	113,1	58,4	16,4	0,7

	PO_4.	Na.	Ca.	Mg.	Al.	Fe.	NH_4.	K.	SiO_2.
Eau de pluie	–	0,6	0,8	3,7	0,1	0,1	0,5	2,3	1,2
Eau de ruissellement	0,3	80,6	0,8	1,9	0,1	0,6	3,7	13,3	2,0

L'eau remontant du sol par capillarité joue un rôle non moins considérable.

Les analyses thermiques différentielles, thermopondérales et par rayons X confirment les altérations dues à l'eau : phyllites devenant gonflantes, altérations des feldspaths et micas. Les grès deviennent poreux et, dans le climat chaud et humide de la mousson, subissent une alternance d'humidification et de dessiccation.

L'accumulation en surface des différents éléments, aux points d'évaporation, peut se révéler favorable au développement des microorganismes ainsi que les produits minéraux et organiques véhiculés par l'eau du sol ou l'eau de ruissellement. Cette dernière entraîne particulièrement le guano de chauves-souris qui contient de nombreuses substances minérales et organiques, parmi lesquelles le soufre à l'état réduit, nécessaire au développement des thiobactéries.

Les microorganismes isolés se répartissent entre les groupes suivants :

a. Thiobactéries. — Nous les avons recherchées selon la méthode de Pochon ([1]); leur rôle destructeur est indiscutable, mais leur présence semble limitée à des endroits précis et relativement peu nombreux. Sur 120 prélèvements de grès altérés du temple d'Angkor Vat, 20 seulement se sont révélés porteur de thiobactéries. Leurs lieux de prédilection sont, soit le bas des piliers, soit les parois où se trouvent des traînées de guano de chauves-souris : elles se rapprochent morphologiquement du genre *Thiobacillus*.

b. Bactéries nitrifiantes. — Ces bactéries sont trop répandues, à la fois sur les pierres saines et altérées, pour qu'on puisse leur attribuer un rôle essentiel, mais il est hors de doute qu'elles contribuent au cycle de transformation des éléments minéraux du grès. Parmi ces bactéries, nous avons identifié des *Nitrosocystis*.

c. Actinomycètes. — Sur les 120 prélèvements d'Angkor Vat nous avons trouvé des actinomycètes dans 83 d'entre eux, mais nous n'en avons noté aucun sur les grès sains. Nous avons jusqu'ici isolé 7 espèces appartenant au genre *Streptomyces*, et relevé leurs caractéristiques sur milieu à la pomme de terre.

N° A 1000 : mycélium aérien blanchâtre, filaments immergés jaune brun, exopigment rosé;

N° B 1001 : mycélium aérien gris clair, filaments immergés noirs, exopigment brun;

N° L 1002 : mycélium aérien gris souris, filaments immergés vert jaune, exopigment faiblement verdâtre;

N° E 1003 : mycélium aérien gris souris, filaments immergés jaune brun, pas d'exopigment;

N° F 1004 : mycélium aérien jaunâtre, filaments immergés jaune brun, pas d'exopigment;

N° G 1005 : mycélium aérien jaunâtre, filaments immergés jaunes, pas d'exopigment;

N° M 1006 : mycélium aérien rose, filaments immergés jaune à jaune brun, exopigment jaune orangé;

N° N 1007 : mycélium aérien gris clair, filaments immergés violet foncé, exopigment violet clair.

Nous avons observé que ces actinomycètes étaient d'autant plus abondants que les pierres étaient plus altérées.

Les essais effectués à partir des espèces isolées montrent :

1° qu'elles réduisent les nitrates;

2° que deux espèces parmi elles semblent réduire les sulfates.

La présence presque constante de ces microorganismes dans les lésions du grès permet de penser qu'ils jouent un rôle non négligeable dans le cycle d'altération.

d. Champignons. — Nous avons constaté à l'intérieur des pavillons ou sur les corniches, dans les parties hautes et humides, la présence des *Curvularia lunata* (Wakker) Boedijn et *Penicillium lilacinum* Thom.

e. Algues. — Dans de nombreux endroits particulièrement humides se rencontrent quelques Chlorophycées, surtout des *Pleurococcus*, et plus généralement des Cyanophycées : *Scytonema* et *Tolypothrix*, très abondants, *Glœocapsa* et *Chloroglœa*, assez abondants, et *Porphyrosiphon*, plus rare.

Ces algues, en particulier les *Tolypothrix* et *Seytonema*, peuvent avoir un certain rôle dans la fixation de l'azote atmosphérique.

f. Enfin, nous supposons la présence de *silicobactéries* dont la recherche systématique est actuellement en cours.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 457-461.

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2395.

M. Bredillet de l'Institut Pasteur de Phnom Penh et Mlle S. Caillère, sous-directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum nous ont donné leur concours.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, 12, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur la décontamination bactérienne et algale de la grotte de Lascaux.* Note (*) de MM. **Marcel Lefèvre, Jacques Pochon, Guy Laporte** et Mlle **Marie-Antoinette Chalvignac**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nos précédents travaux (1) nous ont amenés à conclure qu'une seule espèce d'algue, un *Chlorobotrys*, appartenant au groupe des Xanthophycées, était responsable de l'envahissement des peintures de la grotte de Lascaux, mais que d'autres microorganismes, bactéries, champignons, flagellés, infusoires ciliés, rhizopodes et rotifères étaient également présents en grand nombre sur la roche. Ces microorganismes y favorisaient la dissémination des algues, leurs cadavres et leurs métabolites apportant une matière organique assimilable par les *Chlorobotrys* (ajoutée à celle introduite par les nombreux visiteurs : produits métaboliques du corps humain, poussières, bactéries, etc.).

Les parois étaient donc le siège d'une contamination biologique intense mais, de plus, d'autres recherches nous ont montré le très haut degré de pollution de l'atmosphère même de la grotte.

Par ouverture, pendant un temps défini, de boîtes de Pétri remplies de milieux nutritifs gélosés adéquats, en divers points de la grotte, nous avons dénombré bactéries, actinomycètes et champignons de Lascaux, comparativement à l'atmosphère extérieure, à celle d'autres grottes et à celle d'ambiances classiquement très contaminées (métropolitain parisien). Il en est ressorti que tous ces microorganismes pullulaient à Lascaux (10 fois plus nombreux que dans l'atmosphère extérieure); la grotte, enceinte close à humidité (95 %) et température (13°) constantes, était devenue une véritable « chambre de culture ». Ces microorganismes proviennent sans nul doute de l'air extérieur, des visiteurs et de la zone à mondmilch dont nous avons démontré antérieurement la très grande richesse en germes (2). C'était, là aussi, une source de matière organique supplémentaire pour les algues pariétales.

Ces constatations furent faites trois mois après suppression de la lumière et de la ventilation, par fermeture stricte et prolongée de la grotte. Cette fermeture n'avait donc pas entraîné une diminution de la contamination bactérienne et algale; bien au contraire nous avons assisté à une flambée de l'extension algale sur les parois : les substances organiques avaient rendu possible la modification des conditions de nutrition du *Chlorobotrys* qui, d'autotrophe était devenu myxotrophe puis hétérotrophe.

Il s'agissait donc de perturber brutalement le cycle biologique qui s'était établi dans la grotte de Lascaux en tentant une désinfection de l'atmosphère puis des parois.

En ce qui concerne l'atmosphère nous avions à traiter une cavité d'un volume important; ce traitement devait avoir une action rapide et énergique sans être cependant agressif vis-à-vis des peintures et du support. Trois antibiotiques ont été utilisés simultanément, pour étendre le spectre d'activité; ils ont été distribués par aérosol avec la technique suivante.

La grotte est équipée d'un système de conditionnement d'air (température, humidité, décarbonatation). Nous avons mis hors de circuit la tour de décarbonatation par la soude, la tour d'humidification, le système de réfrigération, ne conservant, après obturation des canalisations annexes, que l'appareillage de recyclage par ventilation forcée dont, à plein régime, le débit horaire soufflé est égal à quatre fois le volume de la grotte, soit 7 200 kg/h environ. Dans la « chambre du mélange d'air », nous avons placé une batterie de quatre appareils à aérosols; au moyen de bouteilles d'air comprimé et d'un compresseur nous avons passé un mélange de pénicilline R. P. (600 millions d'unités), de streptomycine R. P. (30 g) et de kanamycine (30 g). En tenue étanche, masqué et ganté, nous avons constamment vérifié la bonne répartition des aérosols dans la grotte et assuré la recharge des appareils. L'opération a duré 24 h. La grotte était envahie en totalité par un brouillard très dense qui disparaissait 20 mn après l'arrêt de la machinerie pour reprendre sa densité 1 h après sa remise en route.

Des contrôles réguliers de pollution atmosphérique ont montré une baisse très rapide, de plus de 50 %, du nombre des bactéries, baisse qui s'est maintenue pendant un mois environ; par contre actinomycètes et champignons furent peu affectés. Le climat local n'ayant pas été modifié on assista, un mois et demi après le traitement, à une reprise modérée de la pullulation bactérienne; un antibiogramme réalisé avec plus de 25 antibiotiques montra la résistance acquise de la microflore aux trois substances antérieurement utilisées et une faible sensibilité à un petit nombre d'autres.

Nous avons alors utilisé un antiseptique chimique, le formol (avec les modalités techniques indiquées plus loin) dont les vapeurs diffusèrent dans l'atmosphère. Le nombre des bactéries et actinomycètes descendit alors au vingtième de ce qu'il était auparavant et se stabilisa pendant plusieurs mois. Les champignons, par contre, se maintinrent mais il est probable qu'ils ne subsistèrent que sous forme non végétative.

En ce qui concerne la destruction des algues pariétales, une étude préliminaire fut réalisée au laboratoire : nous avons reconstitué une micro-enceinte reproduisant fidèlement les conditions physicochimiques observées à Lascaux (air, CO_2, température, humidité, rythme d'éclairement).

Un fragment de roche, prélevé dans la grotte même, a été placé dans cette enceinte. Sa surface a été ensemencée d'abord avec les germes microbiens récoltés sur place, puis avec une culture pure de *Chlorobotrys* : le développement de l'algue, au laboratoire, a confirmé celui observé au voisinage des peintures. Nous avons pu ainsi éprouver et définir une gamme

de solutions toxiques utilisables. Des essais, très localisés, sur les parois, nous ont permis de choisir ceux qui présentaient la moindre agressivité vis-à-vis des différents pigments des fresques, ainsi que de la calcite. Les toxiques et les solvants ont été adaptés à la contexture de la roche.

Finalement dans la grotte, nous avons utilisé, par pulvérisation, des solutions de formol à différentes concentrations, (à partir de la solution Codex à 40 % d'aldéhyde, exempte de méthylal et d'alcool méthylique).

A proximité des peintures : 5 ml de la solution Codex pour 950 ml d'eau distillée.

Hors peintures : 50 ml de la solution Codex pour 950 ml d'eau distillée.

Sur les sols et sas d'entrée : 100 ml de la solution Codex pour 900 ml d'eau distillée. Nous avons ajouté deux gouttes de tween 80, par litre, pour favoriser la pénétration de la solution toxique dans les microdiaclases de la roche, lorsque nous nous attaquions à certaines colonies d'algues se trouvant loin des fresques.

Les résultats obtenus furent satisfaisants : 95 % des colonies décelables macroscopiquement, ou par analyse chromographique des parois, ont disparu.

Ainsi, grâce à l'action combinée de trois antibiotiques puis du formol, avons-nous pu réaliser la décontamination bactérienne et algale de l'atmosphère et des parois de la grotte de Lascaux; cependant il faut reconnaître que seule une poussée aiguë d'une infection chronique a été ainsi arrêtée. Tant que le climat ambiant actuel, favorable à la multiplication des micro-organismes, n'aura pas été modifié, une reprise de celle-ci est toujours à redouter.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) M. Lefevre, G. Laporte et J. Bauer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5116.

(2) J. Pochon, M. A. Chalvignac et W. Krumbein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5113.

(*Centre d'Hydrobiologie du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette* et *Institut Pasteur, Service de Microbiologie du Sol.*)

VIROLOGIE. — *Action de températures supra et infra-optimales sur la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac dans des disques de feuilles de Tabac immergés. Étude du développement viral* (1). Note (*) de Mlle **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Roger Gautheret.

Quand des disques virosés sont maintenus à des températures supra-optimales au début de la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.), celle-ci est inhibée même si le matériel végétal est ensuite remis à une température optimale de développement. D'autre part, quand le début de la multiplication a lieu à une température optimale et qu'ensuite les disques sont transférés à des températures supra ou infra-optimales, la teneur en antigène viral est soit plus élevée, soit identique à celle du matériel virosé laissé à 24°.

Dans deux Notes précédentes nous avons montré d'une part qu'il existait une température optimale de multiplication du V. M. T. dans des disques de feuilles de Tabac immergés (2) et d'autre part que la durée de la phase de latence était fonction de la température de survie des disques (3). A partir de ces données nous avons réalisé d'autres expériences rapportées dans la présente Note. Elles ont pour but de contribuer à l'étude des mécanismes mis en jeu au cours de la phase initiale du développement viral quand celle-ci a lieu à des températures supra ou infra-optimales. Pour ce faire nous avons utilisé : 24° comme température optimale de multiplication du virus; 35° comme température supra-optimale et 16° comme température infra-optimale. A 35° la durée de la phase de latence est voisine de celle observée quand la multiplication des virions a lieu à 24° (3), mais par contre le rendement en virions est considérablement diminué. Quant à 16° c'est une température infra-optimale qui semble ralentir la replication du matériel génétique (3).

Des disques de 45 mm de diamètre sont découpés à l'emporte-pièce dans des feuilles de *Nicotiana tabacum* var. Judy Pride âgés de cinq semaines. Ces disques sont inoculés avec du V. M. T. à la concentration de 1 mg/ml. Les techniques d'inoculation, de mise en survie et de dosage de l'antigène viral sont celles précédemment décrites (2).

Première série d'expériences. — Après inoculation les disques sont déposés à 24 ou 35° durant 2 jours. Après ce laps de temps qui inclut la totalité de la phase de latence à ces températures (3), les disques sont répartis en trois lots : un lot témoin est laissé à 24° (courbe A), un deuxième lot est déplacé de 35° et remis à 24° (courbe C), le troisième lot est transféré de 24 à 35° (courbe B). Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 1. On voit que :

1° L'application d'une température supra-optimale (courbe C) aussitôt après l'inoculation inhibe la biosynthèse du virus dans les disques transférés ensuite à 24°. Cette observation permet de penser qu'une étape

thermosensible doit prendre place au cours du temps d'exposition à 35° [4]. Cette étape aurait un rôle important puisque l'inhibition qu'elle entraîne, quand les conditions physiologiques ne permettent pas sa réalisation, continue à se manifester même dans les cycles qui se déroulent lors du retour à 24°.

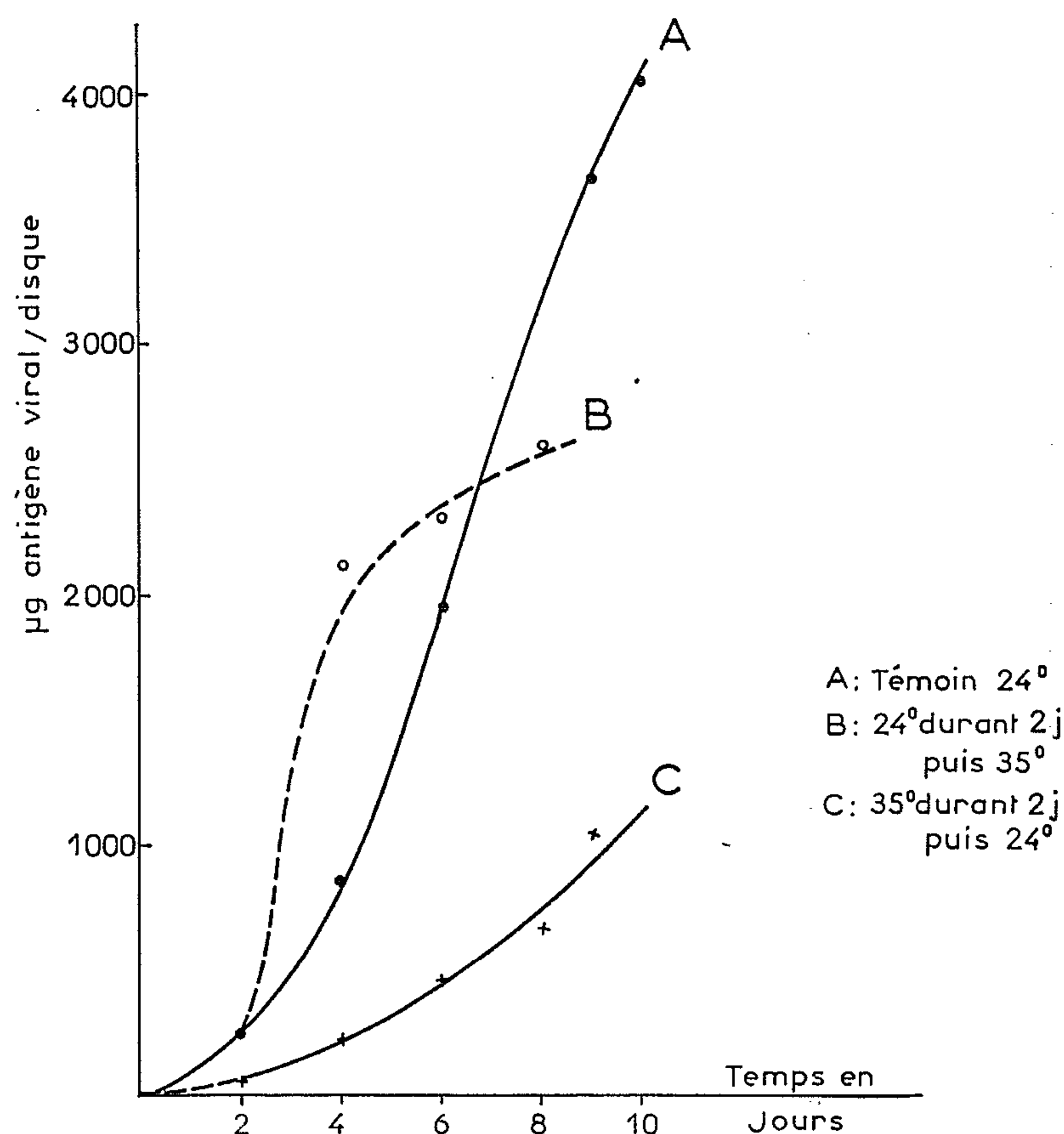


Fig. 1. — Les courbes A, B, C indiquent la teneur en antigène viral des disques virosés maintenus à des températures optimale et supra-optimale.

2° Pour des disques ayant été déposés 2 jours à 24° puis remis à 35° (courbe B) on observe dès le retour à cette température élevée une augmentation de la teneur en antigène viral, par rapport à celle des disques témoins laissés à 24° (courbe A). Ceci confirme les résultats du paragraphe précédent et met d'autre part en évidence que l'inhibition de la multiplication du V. M. T., par l'application de températures supra-optimales, n'est pas due seulement à une action de celles-ci sur le métabolisme cellulaire, mais surtout à une intervention sur les mécanismes impliqués dans le déroulement du cycle viral. D'autres résultats qui seront rapportés dans une publication ultérieure sont en accord avec ce point de vue.

Deuxième série d'expériences. — Les conditions expérimentales sont résumées par la figure 2. Les courbes E et H représentent la teneur en antigène viral des disques disposés tout au long de la survie à 24 et 16°. La courbe F est le reflet de l'apparition de l'antigène viral quand les disques sont laissés 2 jours à 24° puis remis à 16°. Enfin la courbe G représente la multiplication du virus dans des disques maintenus à 16° durant 2 jours et disposés ensuite à 24°.

Les résultats obtenus sont les suivants :

La courbe G montre que la multiplication des virions est significativement plus faible, au cours des 48 h qui suivent le retour à 24°, que

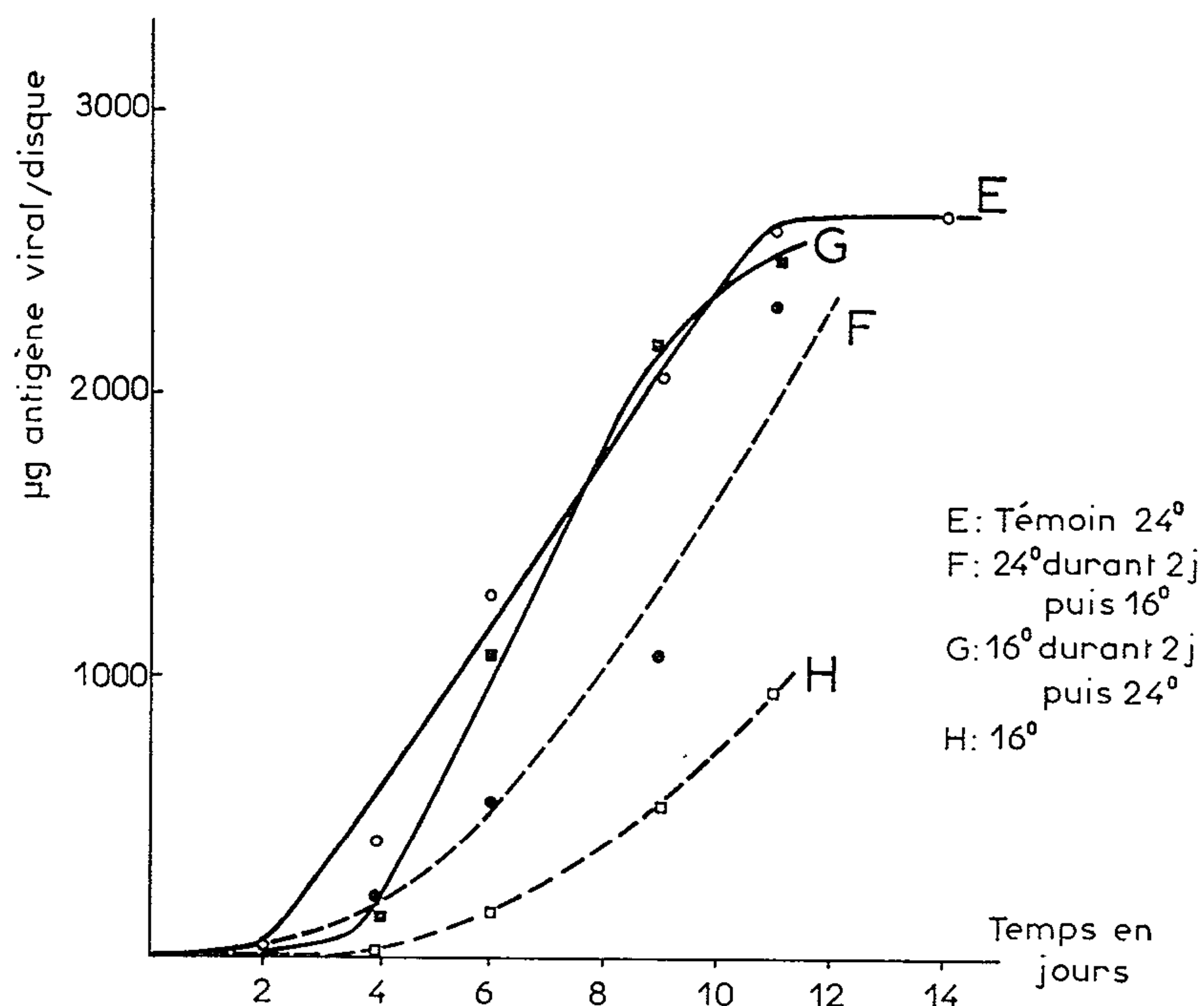


Fig. 2. — Les courbes E, F, G, H indiquent la teneur en antigène viral des disques virosés maintenus à des températures optimale et infra-optimale.

celle du V. M. T. dans le matériel végétal laissé continuellement à 24°. Si, par ailleurs, la durée d'exposition à 16° passe de 2 à 6 jours, le taux de multiplication du virus dans le matériel végétal replacé à 24° reste encore plus faible que celui des disques témoins. Le décalage des courbes est d'autant plus marqué que la durée d'exposition à 16° est plus longue. Les températures infra-optimales semblent donc provoquer un ralentissement des phénomènes impliqués dans le déroulement du cycle viral.

Toutefois dans le cas où les deux premiers jours de la survie des disques ont lieu à 24° et les jours suivants à 16° (courbe F), on constate que la teneur en antigène viral de ces disques est finalement très nettement plus élevée que celle des disques laissés à 16° (courbe H). On peut donc penser que le déroulement de la phase de latence à une température

optimale permet la réalisation d'événements qui ensuite favorisent la multiplication des virions même quand celle-ci a lieu à des températures basses.

En conclusion. — Les faits rapportés dans la présente Note montrent clairement que les températures supra-optimales agissent sur certains événements du cycle viral, probablement au cours de la phase de latence et non pas uniquement sur le métabolisme cellulaire. Quant aux températures infra-optimales elles semblent surtout ralentir les mécanismes impliqués dans la multiplication du V. M. T. Toutefois si la phase de latence a lieu à une température optimale l'action freinatrice de ces basses températures ne joue plus et la multiplication du virus est alors favorisée.

L'ensemble de ces résultats sera discuté dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(¹) (Travail réalisé avec l'aide du Comité de Biologie Moléculaire de la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique.)

(²) G. Lebeurier et M. L. Badre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2559.

(³) C. Kurtz, G. Lebeurier et L. Hirth, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2754.

(⁴) A. Lwoff, *Symposia on Quantitative Biology*, 27, p. 159-174.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences de Strasbourg,*
Département des Applications biologiques
du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Dystrophies ostéo-cartilagineuses et nanisme provoqués expérimentalement chez le Singe et le Lapin, par l'administration de papaïne.* Note (*) de MM. **Bernard Halpern**, Membre de l'Académie, **Mendel Juster**, **Jean-Claude Morard**, Mlle **Nicole Oligo** et M. **Juan M. Vicaria.**

L'administration de papaïne, à des singes et à des lapins en période de croissance, détermine des altérations profondes des cartilages épiphysaires, aboutissant à la destruction et à l'aplasie des cartilages et à la soudure épiphyso-métaphysaire précoce des os. La conséquence en est un arrêt de la croissance staturale et un état de nanisme. La corticale des os longs se raréfie, les structures lamellaires et ostéoniques se trouvent remplacées par de larges cavités creusées dans la zone haversienne. L'architectonie osseuse, remaniée et affaiblie, explique les nombreuses fractures spontanées observées couramment chez les singes soumis à des injections répétées de papaïne.

Deux d'entre nous ont signalé antérieurement [(1), (2)] que l'administration répétée de papaïne provoque, chez le Lapin, des altérations structurelles du cartilage hyalin, se traduisant par une déplétion des sulfo-mucopolysaccharides et des glycoprotéines de structure. Le traitement prolongé avec la papaïne ralentit sensiblement la croissance staturale des jeunes animaux.

Ces observations nous ont incités à étendre nos investigations à l'action de la papaïne sur les cartilages épiphysaires, qui commandent la croissance des os longs. Ce sont les résultats de ces études que nous nous proposons de rapporter ici.

Méthodes. — Les expériences ont été réalisées chez le Singe babouin (*Cynocephales Papio*) (3), âgé de 4 à 5 ans (poids initial : 2 à 3 kg) et chez le Lapin âgé de 6 semaines environ (poids initial : 900 g environ).

La papaïne (4) a été dissoute dans du soluté isotonique de chlorure de sodium, chauffée préalablement à 37°C, à une concentration de 1 % et filtrée. La solution de papaïne a été administrée deux fois par semaine, par voie veineuse, à raison de 10 à 20 mg/kg. L'apparition de manifestations anaphylactiques, au cours de ce traitement, nous a amenés à administrer, à partir de la troisième injection, à titre préventif, un antihistaminique de synthèse, le phenergan, à la dose de 10 mg/kg par voie hypodermique. Certaines expériences ont été poursuivies durant 4 à 6 mois. Les animaux ont été régulièrement pesés et leur croissance staturale évaluée par mensuration. Les modifications des structures des cartilages épiphysaires ont été étudiées à l'aide de techniques microradiographiques en coupes minces et de techniques histologiques.

Résultats. — *Action sur la croissance.* — Sous l'effet du traitement avec la papaïne, on observe rapidement un ralentissement considérable de la croissance staturo-pondérale des animaux. La différence, à cet égard, avec les animaux témoins du même âge, et le plus souvent de la même portée, s'accentue de semaine en semaine.

Après 4 mois de traitement, les sujets recevant la papaïne offrent l'aspect d'animaux véritablement nains. Le poids respectif d'un groupe d'animaux témoins et d'un groupe d'animaux traités par la papaïne est rapporté dans la figure 1.

Ces résultats indiquent que le traitement répété avec la papaïne affecte considérablement la croissance staturo-pondérale du jeune mammifère, pouvant aboutir à un véritable nanisme expérimental.

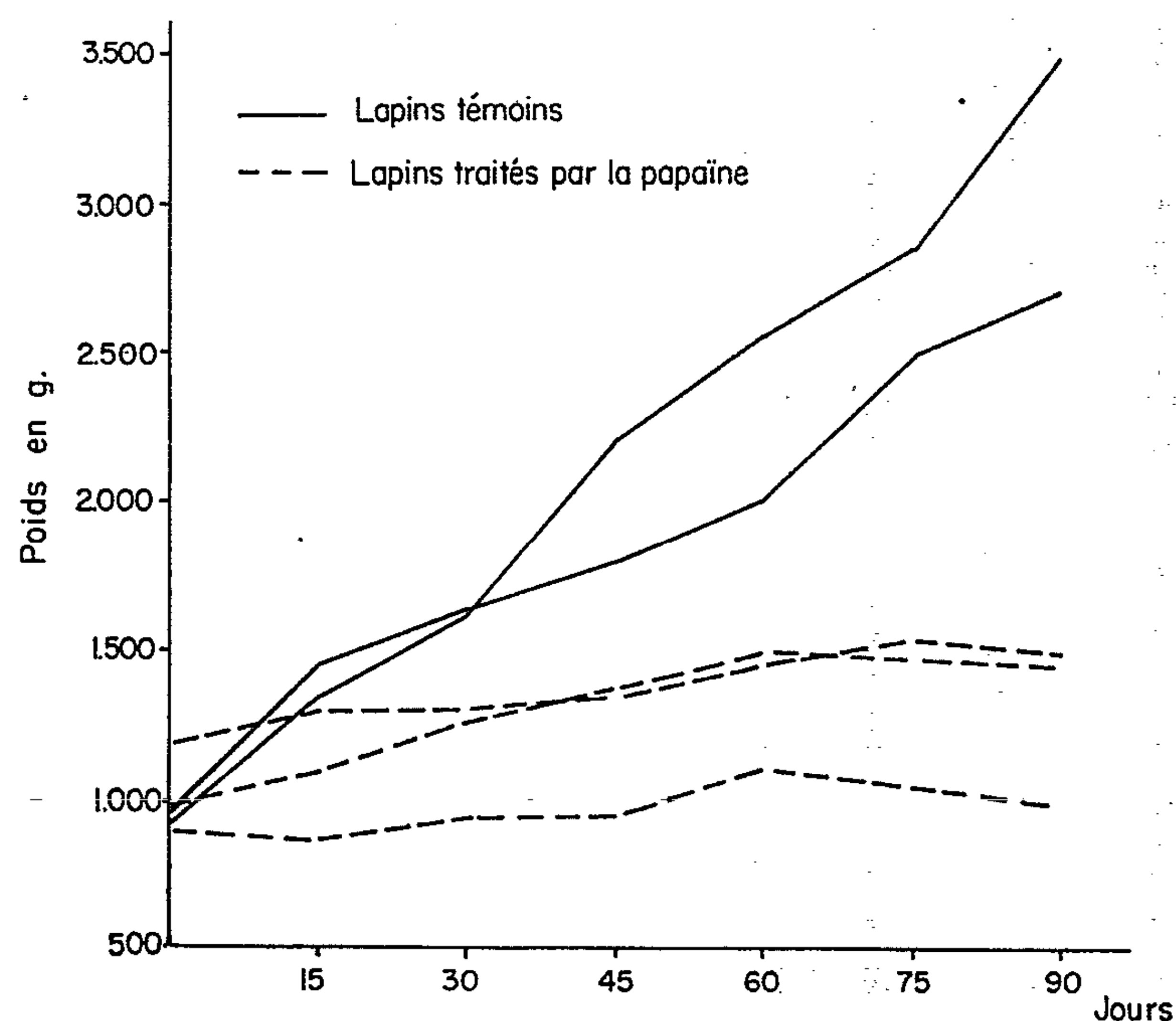


Fig. 1. — Croissance pondérale d'un groupe de lapins témoins et d'un groupe de lapins recevant des injections de papaïne. Sous l'effet de la papaïne on observe un ralentissement considérable de la croissance staturo-pondérale.

Action sur les cartilages épiphysaires et articulaires. — Nous avons signalé antérieurement que l'injection de papaïne altère profondément la structure des cartilages hyalins. Or, les résultats de nos investigations montrent qu'il en est de même des cartilages de conjugaison et des cartilages articulaires. En voici les caractères essentiels :

1° Dix-huit heures après l'injection de papaïne, on constate une disparition de la basophilie et de la métachromasie du cartilage, plus marquée dans la zone des cellules péri-épiphysaires, et un bouleversement de sa morphologie. La substance fondamentale est augmentée aux dépens des colonnes cellulaires. Les cellules prolifératives sont fortement diminuées de taille et leurs noyaux apparaissent picnotiques et vacuolés.

Les cellules de la zone hypertrophique sont diminuées en nombre et montrent des signes de dégénérescence granulaire. La structure fibrillaire de la substance fondamentale est également bouleversée, ainsi que le montre l'étude du cartilage en lumière polarisée : diminution du nombre

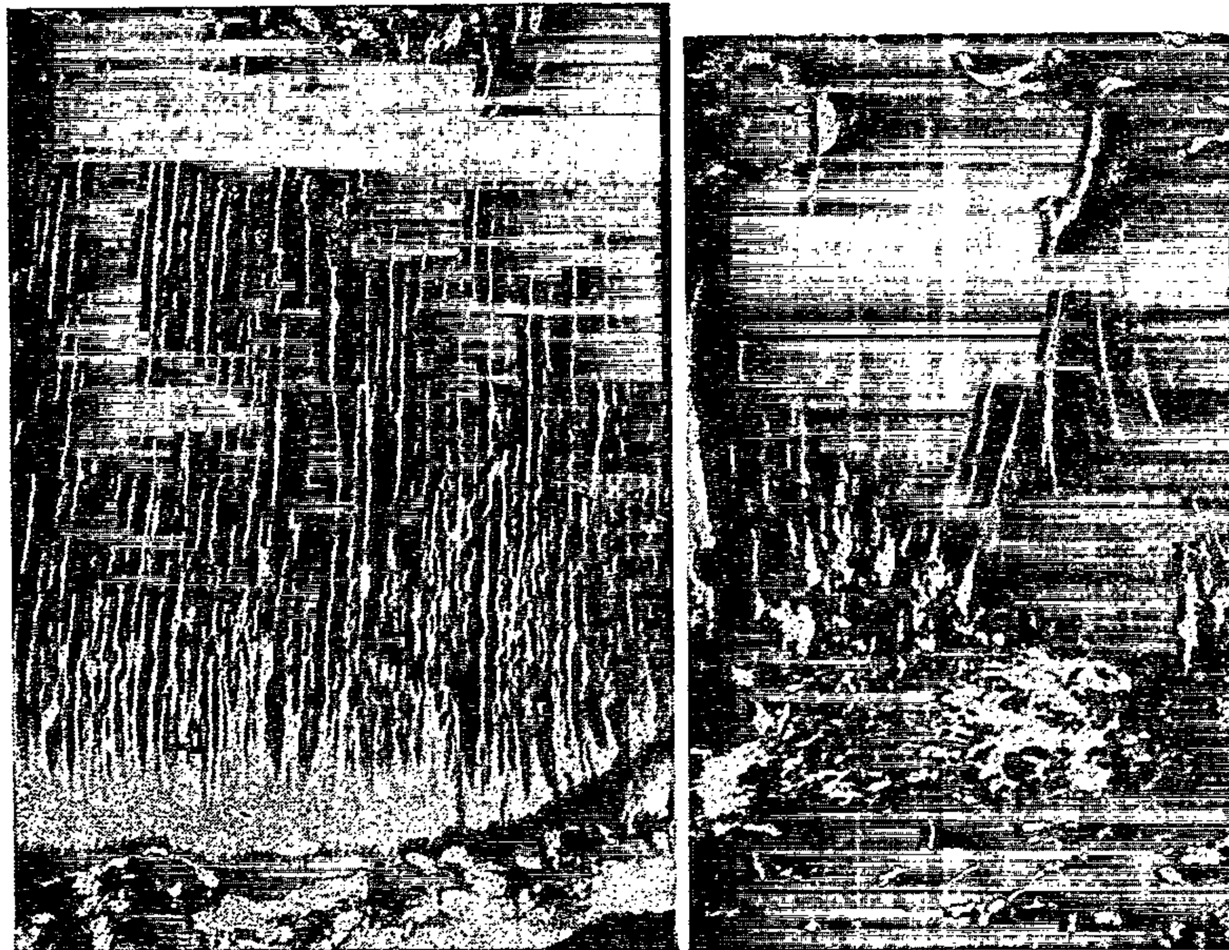


Fig. 2. — Cartilage épiphysaire d'un singe normal et d'un singe traité par la papaïne, étudié en lumière polarisée.

A gauche : cartilage normal, ordonnance régulière des fibres biréfringentes.

A droite : cartilage d'un animal traité avec la papaïne, bouleversement anarchique des fibres et diminution de leur nombre et de leur taille.

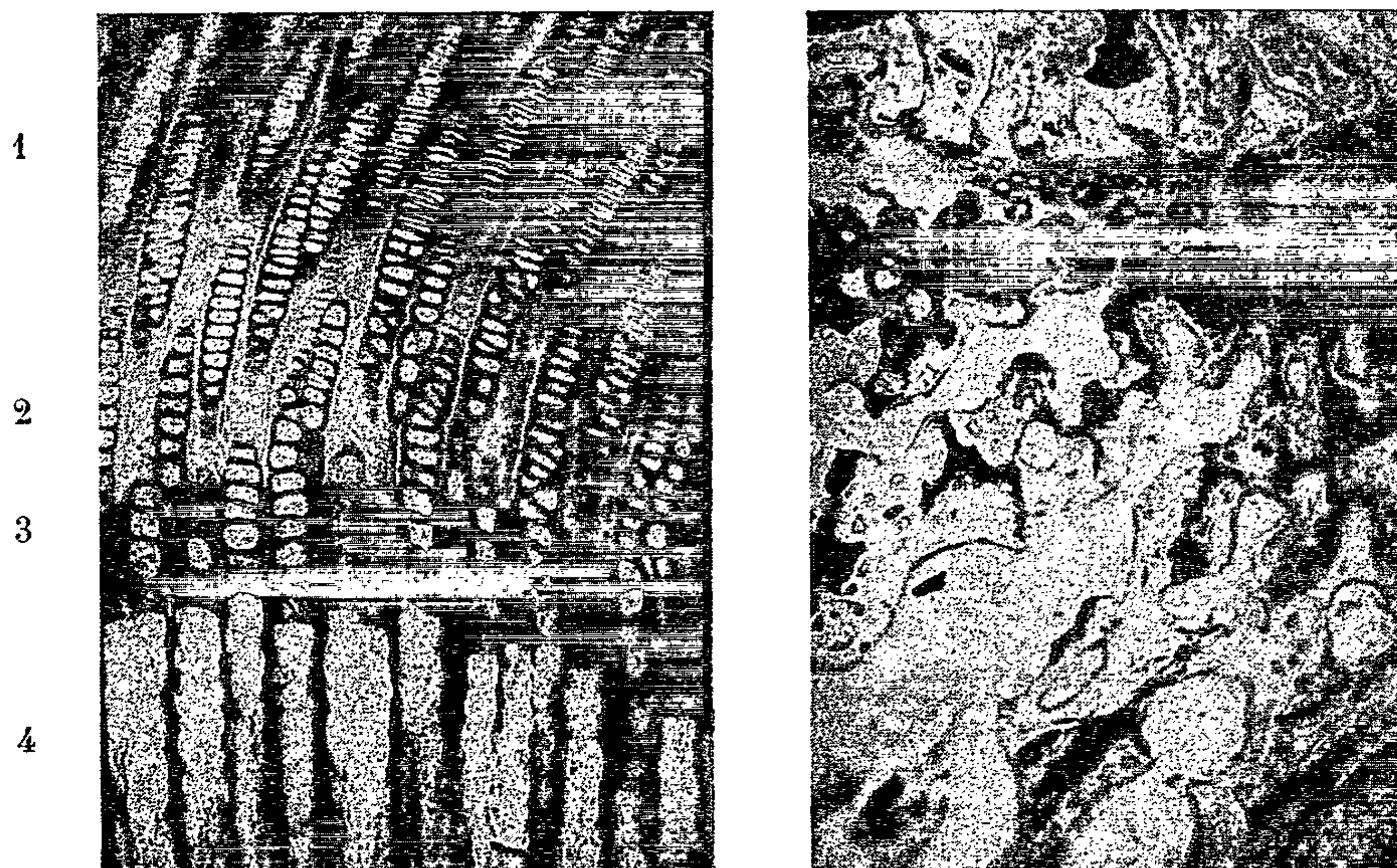


Fig. 3. — Cartilage de conjugaison d'un métacarpien chez le lapin normal et chez un lapin ayant reçu trois injections de papaïne. Coupe de l'extrémité inférieure du métacarpien non déminéralisée et colorée par bleu de toluidine.

A gauche : aspect normal du cartilage. *De haut en bas :* 1, cellules en « piles d'assiettes » de la zone sériée; 2, cellules hypertrophiques; 3, zone calcifiée; 4, zone de pénétration vasculaire.

A droite : lapin traité par la papaïne. *De haut en bas :* épiphyse, le reste du cartilage de conjugaison contenant quelques cellules, travées osseuses irrégulières de la métaphyse.

et de la taille des fibres biréfringentes et distribution anarchique de ces fibres; pénétration désordonnée de spicules ossifiées (*fig.* 2).

2° Après un traitement prolongé, les altérations des structures cartilagineuses sont très aggravées. Le cartilage épiphysaire se désagrège progressivement pour n'être réduit qu'à quelques îlots groupés vers son milieu,

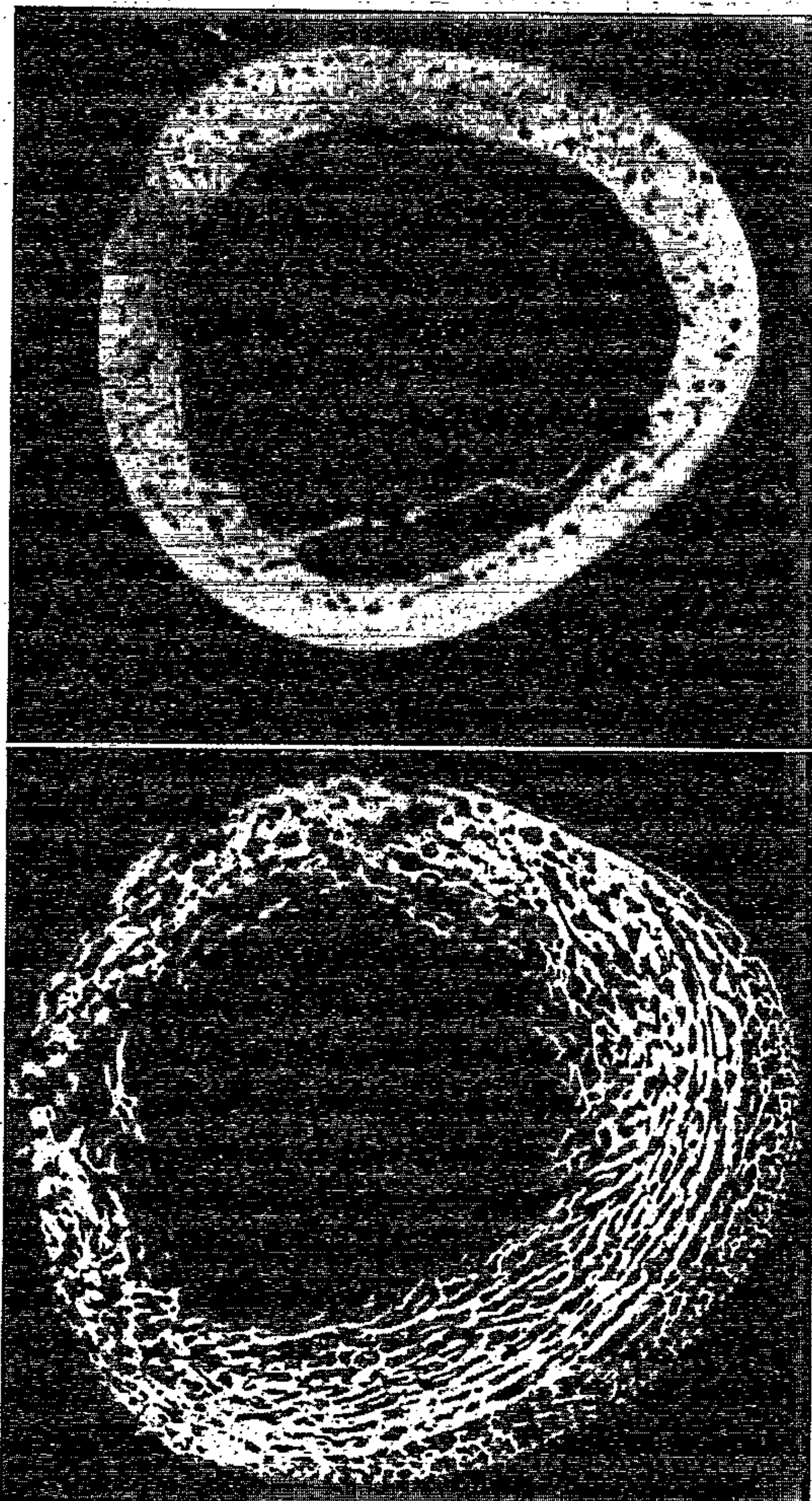


Fig. 4. — Microradiographies des coupes transversales des extrémités inférieures de tibias d'un singe normal (*en haut*) et d'un singe traité par la papaïne (*en bas*).
La comparaison de ces images permet de constater que, chez l'animal traité par la papaïne, les structures lamellaires et ostéoniques sont remplacées par des travées osseuses fort irrégulières et des larges cavités osseuses creusées dans le système haversien. L'apposition osseuse sous-périostée est d'une densité plus faible aux rayons X.

tout comme dans un processus normal de soudure épiphyso-diaphysaire. C'est cette aplasie du cartilage de conjugaison, déterminée par la papaïne, qui explique l'arrêt de la croissance staturale et le nanisme qui en résulte (*fig.* 3).

Action sur le tissu osseux. — L'action de la papaïne affecte également le tissu osseux. Chez le lapin traité par des injections répétées, la corticale des os longs se raréfie à la suite de l'augmentation du nombre des cavités

de résorption. Le tissu spongieux métaphysaire diminue de hauteur et se raréfie en conséquence de la résorption et de la destruction de la zone du cartilage nouvellement calcifié. Mais, après que la soudure épiphyso-métaphysaire se soit effectuée, le tissu spongieux revêt une allure structurelle d'un animal prématurément vieilli.

Chez le Singe, les altérations ostéo-articulaires, observées à la suite des injections répétées de papaïne, peuvent se résumer ainsi : On observe une désorganisation complète des colonnes des cellules participant aux



Fig. 5. — Os de la jambe d'un singe normal (*à gauche*) et d'un singe ayant subi un traitement prolongé avec la papaïne

On remarque que la corticale du tibia, chez le Singe témoin, est compacte et dense aux rayons X. Chez l'animal traité, la densité de la corticale est fortement diminuée et la corticale revêt un aspect feuilleté. On remarquera, en outre, deux fractures du tibia et une fracture du péroné. (Les traits horizontaux du tibia normal indiquent les lieux des coupes osseuses effectuées pour la microradiographie).

processus d'ossification et, plus particulièrement, dans la zone des cellules hypertrophiques. Des « langues » de cellules hypertrophiques sont profondément engagées dans la zone métaphysaire, alors que des spicules calcifiées pénètrent dans la zone normalement occupée par les structures cartilagineuses. La hauteur totale du cartilage est réduite. La zone de l'os métaphysaire nouvellement formée est faiblement minéralisée, ce qui se traduit, sur les clichés radiographiques, par un élargissement apparent des espaces correspondant aux cartilages de conjugaison.

Les travées de l'os métaphysaire sont, dans leur ensemble, plus réduites, formant des mailles serrées et rétrécies.

La corticale diaphysaire est profondément modifiée. Les altérations portent aussi bien sur les systèmes lamellaires que sur le système

ostéonique. Les structures lamellaires et ostéoniques se trouvent remplacées par des travées osseuses irrégulières de taille, et espacées par de larges cavités creusées dans les zones occupées normalement par le système haversien (*fig.* 4).

Cette corticale feuilletée présente, à la périphérie, des appositions osseuses néoformées, irrégulières et faiblement minéralisées.

L'architectonie des os longs, ainsi profondément remaniée, explique leur affaiblissement mécanique et l'apparition de nombreuses fractures spontanées, observées couramment chez les singes soumis à des injections répétées de papaïne (*fig.* 5).

DISCUSSION. — L'administration de papaïne provoque, chez le Singe et le Lapin, des altérations précoces et profondes des structures cartilagineuses, touchant à la fois le cartilage hyalin, les cartilages de conjugaison et articulaires. Lorsque les injections de papaïne sont répétées, des lésions des épiphyses et des diaphyses des os longs apparaissent, qui vont en s'accentuant avec la prolongation du traitement. Ces phénomènes sont surtout évidents chez l'animal en période de croissance. La papaïne agit par ses propriétés enzymatiques particulières, en mobilisant les constituants de la substance fondamentale, et notamment les mucopolysaccharides sulfatés et les glycoprotéines, ainsi qu'en atteste l'augmentation du taux de ces substances dans les humeurs circulantes et dans les urines. Une des conséquences de ce traitement est une dystrophie aplasique des cartilages de conjugaison, aboutissant à la soudure métaphyso-épiphysaire précoce. Le résultat en est un arrêt de la croissance staturale de l'animal, aboutissant à un aspect de nanisme. Nos résultats sont en accord avec les observations de Hulth (5) et de Westerborn (6).

Les lésions osseuses sont caractérisées par des altérations structurelles portant aussi bien sur les systèmes lamellaires que sur le système ostéonique, qui sont remplacés par des travées anarchiques, espacées par des cavités larges et irrégulières. L'architectonie des os, profondément remaniée et affaiblie, explique les fractures spontanées couramment observées chez les singes traités par la papaïne.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) J.-C. MORARD, B. N. HALPERN et L. ROBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1169.

(2) B. N. HALPERN, J.-C. MORARD, M. JUSTER, L. ROBERT, A.-M. COUDERT et A. ABADIE, *Ann. New York Acad. Sc.*, 1964 (sous presse).

(3) Le Docteur Charles Mérieux, Président de l'Institut Mérieux de Lyon, a bien voulu mettre à notre disposition les singes utilisés.

(4) Les Laboratoires Trouette-Perret ont bien voulu nous offrir la papaïne.

(5) A. HULTH et O. WESTERBORN, *Exp. Cell. Res.*, 17, 1959, p. 543.

(6) O. WESTERBORN, *Acta Chirurg. Scandin.*, 1961, Suppl. 270.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, Laboratoire de Microradiographie du C. N. R. S. et Institut Mérieux, Lyon.*)

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE HUITIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 258.

JANVIER-JUIN 1964.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

GROUPE 0 :

HISTOIRE DES SCIENCES.

GROUPE 1 :

MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Pages.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Mathématiques appliquées.

GROUPE 2 :

MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Pages.

Mécanique des milieux continus.

Mécanique des fluides.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

GROUPE 3 :

ASTRONOMIE.

Astronomie.

GROUPE 4 :

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Pages.

Mécanique statistique.

Relativité.

(*Voir aussi* « Mécanique », groupe 2).

GROUPE 5 :

PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE

Métrologie.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

GROUPE 6 :
PHYSIQUE II.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Physique nucléaire.

Physique corpusculaire.

GROUPE : 7.

CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

GROUPE 8 : CHIMIE

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie organique.

GROUPE 9 : MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PALÉONTOLOGIE, PÉDOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

Pédologie.

Paléontologie.

GROUPE 10 :

GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION, PHYSIQUE DU GLOBE.

Géographie.

GROUPE 11 : BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

Phytogénétique.

Phytogéographie.

Écologie végétale.

Agronomie.

GROUPE 12 :
ZOOLOGIE
ET BIOLOGIE ANIMALE.

Anthropologie.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

Biologie.

Génétique.

GROUPE 13 :
BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Biochimie.

Chimie biologique.

Chimie végétale.

Pharmacologie.

Toxicologie.

Microbiologie.

Immunologie.

GROUPE 14 :

PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine.

Hygiène.

Médecine vétérinaire.



II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Congrès.

Présentations.

Prix et bourses.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

D

L

S

U

V

W

X

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C[ie]
Quai des Grands-Augustins, 55.
167711-65

Imprimé en France.